

N. d'ordre : 501

50376
1990
319

50376
1990
319

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE
Mention Spectrochimie

par

Virginie DUPONT

Le Vanadium en mer du Nord :
analyse, apports et répartition



Soutenue le 13 mars 1990 devant le Jury composé de :

MM. S. FRONTIER

Président

D. BOUST

Rapporteurs

M. WARTEL

R. GRZESKOWIAK

Examineurs

Y. AUGER



030365 5

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

Je tiens en premier lieu à remercier les personnes qui ont accepté de juger ce mémoire.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Monsieur le Professeur M. WARTEL, qui m'a accueillie dans son laboratoire. J'ai pu apprécier durant ces quatre années de troisième cycle ses exceptionnelles qualités de chercheur et de professeur. Je le remercie très sincèrement d'avoir dirigé mes recherches avec autant de rigueur et de patience, ainsi que de l'aide permanente qu'il m'a accordée.

Monsieur le Professeur S. FRONTIER a bien voulu juger ce travail et me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici mes remerciements.

Monsieur D. BOUST, Ingénieur de Recherche du Laboratoire de Radioécologie Marine du C.E.A de La Hague, m'a fait l'honneur de juger ce travail et de participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance ainsi que mes remerciements pour ses nombreux conseils tout au long de ma thèse.

Je tiens d'autre part à exprimer toute ma gratitude à Monsieur R. GRZESKOWIAK Professeur au Thames Polytechnic, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur Y. AUGER, Maître de Conférences à l'Université de Lille Flandres Artois a accepté de diriger mes recherches en accord avec Monsieur WARTEL. Il n'a cessé de me guider et de me conseiller dans les différentes phases de ce travail. Je le remercie très vivement de la précieuse et constante aide qu'il m'a apportée.

Je tiens par ailleurs à remercier toutes les personnes qui ont pris part à l'élaboration de ce travail par leurs conseils, par leur participation aux missions en mer, par leur aide technique ou par leur soutien amical.

Monsieur B. OUDDANE, Chercheur qui m'a initiée à la recherche.

Madame G. LEMAN, Ingénieur au C.N.R.S. qui m'a largement fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la chimie analytique.

Monsieur A. BOUGHRIET, Maître de Conférences, pour ses conseils avisés en spectrométrie de Résonance Paramagnétique.

Messieurs S. NOEL et E. PUSKARIC, Maîtres de conférences, pour la réalisation des schémas et leurs conseils avisés.

Monsieur J.C. FISCHER, Professeur, pour son soutien scientifique.

Messieurs A. DESCAMPS et B. PAPILLON pour la réalisation de matériels spécifiques de prélèvement.

Madame SAINLEGER qui s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

J'associe à ces remerciements tous les autres membres du laboratoire, pour leur gentillesse, ou pour leur précieuse aide en enseignement, en particulier: Melles P. CHOISY et C. FOURNIER, Mmes F. CABESTAING, F. DAVID et C. GRARE, MM B. BELSOT, A. COUMARE, G. DELESALLE, P. DEVRAINE, C. DOUEZ, R. NGANOU-KOUTOUZI, N. PROIX et M. SKIKER.

Je remercie également Monsieur BRIDOUX pour ses encouragements.

Cette étude a pu être menée grâce à l'appui financier de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

Ont également participé à cette étude: l'équipage des navires océanographiques "Cryos", "Pluteus" et "Sepia II".

Je ne saurais oublier toutes les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont largement aidé pour la réalisation matérielle de ce mémoire. Eric CHARROIN, Magali DUPONT, Jacqueline REMY et Guillaume TANGHE n'ont jamais ménagé leurs efforts pour me faciliter la tâche. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je dédie enfin ce mémoire à mes parents.

3.2.2: Les apports diffus	77
a): Etude par filtration totale	79
b): Etude par impaction à cascade	81
3.3: Les eaux côtières entre Calais et Gravelines	88
3.3.1: La campagne TIOX 20	90
a): Analyse globale	90
b): Analyse séquentielle	90
c): Etude R.P.E. des particules	93
3.3.2: Les campagnes TIOX 10 et 0	95
a): La campagne TIOX 10	95
b): La campagne TIOX 0	101
3.4: Les eaux côtières entre Gravelines et Ostende	102
CHAPITRE IV: LE VANADIUM EN MER DU NORD	113
4.1: Principales caractéristiques de la mer du Nord	115
4.2: Campagne Tramanor	117
4.3: Le vanadium dissous en mer du Nord	117
4.3.1: Prélèvements de surface	117
a): Evolution des différents paramètres étudiés	117
b): Relation entre différents paramètres	125
4.3.2: Prélèvements à différentes profondeurs	131
4.4: Le vanadium particulaire en mer du Nord	143
4.4.1: Localisation des sites et méthodologie analytique	143
4.4.2: Résultats	144
4.4.3: Normalisation des teneurs à l'aluminium	145
4.4.4: Etude des relations Fe-Al et V-AL	146
4.4.5: Interprétation	149
4.5: Discussion générale et conclusion	151
CONCLUSION.....	163

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: GENERALITES SUS LE VANADIUM	3
1.1: Les principales sources de vanadium dans l'environnement	6
1.2: Le vanadium dans l'atmosphère	8
1.3: Le vanadium dans l'hydrosphère	11
1.3.1: Les rivières	11
1.3.2: Les estuaires	13
1.3.3: La mer	14
a): Le vanadium dissous	14
b): Le vanadium particulaire	18
c): Les phénomènes d'adsorption	20
d): Le temps de résidence	22
1.4: Le vanadium dans la lithosphère	22
1.5: Le vanadium dans la biosphère	26
CHAPITRE II: LE VANADIUM DANS UNE MATRICE SALINE: MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE	35
2.1: Méthodologie	39
2.1.1: A bord du navire océanographique	40
2.1.2: De retour au laboratoire	41
2.2: Techniques utilisées, Résultats et discussions	42
2.2.1: Etude des conditions de fixation du vanadium sur la résine	43
2.2.2: Recherche des meilleures conditions d'attaque de la résine	46
2.2.3: Mise au point de l'analyse par torche à plasma et estimation de la précision	48
a): Présentation de la technique analytique	48
b): Application	50
CHAPITRE III: LE VANADIUM DANS LES EAUX COTIERES DE LA FLANDRE	67
3.1: Les facteurs hydrodynamiques	69
3.2: Les apports à la mer	73
3.2.1: Les apports directs	75
a): Apports par les produits de dragages portuaires	75
b): Apports par les cours d'eau	77
c): Apports directs à la mer	77

INTRODUCTION

"L'eau de mer est le résultat du lavage de toute la surface du globe" écrivait Lavoisier à la fin du XVIII^{ème} siècle. Nous savons aujourd'hui que l'équilibre écologique résulte d'un ensemble de processus physiques, chimiques et biologiques encore mal cernés entre mer, atmosphère et terre. Aux variations naturelles s'ajoutent les perturbations d'origine humaine, principalement industrielles. A une échelle restreinte cette activité altère journallement le milieu côtier, puis affecte par diffusion ou sédimentation le large. Ainsi a-t-on suivi récemment le cheminement des particules polluantes issues du Rhône jusqu'au domaine abyssal, ou la dispersion très large des apports de la Seine en Manche Orientale en raison de la dynamique de marée dans cette zone. Ainsi il apparaît que le marquage des eaux par les pollutions peut en faire un outil pour appréhender la dynamique des mers côtières.

De même qu'un travail récent, au laboratoire, s'était appuyé sur le suivi du manganèse à partir de Boulogne sur Mer pour confirmer l'existence d'un fleuve côtier, nous avons cherché un traceur des eaux côtières de Flandre, et qui soit aussi susceptible de différencier des masses d'eau dans la mer du Nord. Nous avons choisi le vanadium puisqu'un apport important de cet élément au milieu marin se fait près de Calais.

Le vanadium étant peu étudié, nous rappellerons dans le premier chapitre ses différentes sources aussi bien naturelles qu'anthropiques dans l'environnement. Nous décrivons qualitativement et quantitativement, à partir de données bibliographiques, le comportement de cet élément dans chaque réservoir géochimique (atmosphère, hydrosphère, lithosphère et biosphère), en insistant sur sa spéciation et sur les concentrations habituellement trouvées dans les eaux.

Après avoir posé la problématique de la détermination du vanadium dans les eaux salines, nous consacrerons le deuxième chapitre à la mise au point d'une nouvelle technique fiable de traitement de l'échantillon et d'analyse du vanadium dissous.

Le milieu littoral étant l'exutoire des résidus des activités anthropiques, les différents apports au milieu marin sur le littoral de la Flandre seront inventoriés et quantifiés, qu'il s'agisse d'apports directs ou diffus. Au vu de ces apports, la qualité des eaux sera alors étudiée grâce à des échantillons prélevés soit lors de radiales menées parallèlement ou perpendiculairement à la côte entre Calais et Gravelines, soit à l'occasion d'une campagne réalisée entre Dunkerque et Ostende.

Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à l'étude du vanadium en mer du Nord, durant la campagne TRAMANOR organisée par le C.E.A en juillet 1988. De nombreux échantillons y ont été prélevés, soit en surface, soit suivant un profil vertical. Les résultats obtenus seront comparés avec d'autres paramètres chimiques (manganèse dissous, antimoine) ou physiques (salinité, alcalinité, pH), certains d'entre eux ayant été déterminés par le laboratoire de Radioécologie Marine. Le vanadium, connu pour être principalement sous forme dissoute, devrait être un bon traceur du déplacement des masses d'eaux, à la différence du manganèse qui possède une grande réactivité chimique, sensible en particulier aux gradients de température.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE VANADIUM

1.1. LES PRINCIPALES SOURCES DE VANADIUM DANS L'ENVIRONNEMENT

La dispersion des métaux dans l'environnement peut-être d'origine naturelle ou anthropique. Dans le cas du vanadium, les apports d'origine anthropique sont, pour certains auteurs (DUCE et HOFFMAN, 1976) comparables à ceux d'origine naturelle. Pour d'autres (LANTZY et al., 1979), ils seraient 3 ou 4 fois plus importants (tableau 1.1).

Sources naturelles au niveau du monde (10 ³ t/an)					
poussières	particules volcaniques	végétation	embruns	total	
50,0	6,9	0,2	9	= 66,1	65*
Sources industrielles (10 ³ t/an)					
au niveau de l'europe			au niveau mondial		
34,5			210*		

d'après WEISEL, 1981 et PACYNA, 1979 *d'après LANTZY et al., 1979
et GALLOWAY et al., 1980

TABLEAU 1.1: sources de vanadium dans l'atmosphère

Malgré cela, la contamination de notre environnement par le vanadium n'est pas établie. Ainsi l'étude menée par HERRON et al., sur des échantillons des glaces polaires du Groënland (témoins de l'évolution de la qualité de l'atmosphère), ne montrait aucune augmentation des concentrations en vanadium, au cours des quatre derniers siècles. De même, si BRULAND (1974), détecte un enrichissement en vanadium dans les sédiments marins, il reste nettement plus faible que ceux observés pour d'autres métaux-traces (Pb, Cr, Zn, Cu).

Le tableau 1.2 montre que parmi les apports anthropiques de vanadium aux eaux naturelles, les retombées atmosphériques sont importantes (>40%).

Or le vanadium d'origine atmosphérique provient essentiellement des raffineries et des centrales thermiques utilisant du charbon ou du fuel (tableau 1.3).

Les mêmes activités anthropiques, constituent aussi par leurs résidus, un apport important de vanadium au sol (plus du quart des apports de V dans les sols, 39x10³ t/an). Si le déversement des déchets en mer, plutôt que le stockage sur terre, est envisagé dans le futur, le problème de la pollution par le vanadium se posera avec plus d'acuité. En effet, le vanadium se trouve dans les résidus de combustion, sous forme de V₂O₅ et de VOSO₄ (HENRY et al., 1980) qui se solubilisent rapidement au contact de l'eau de mer (BRESLIN et DUEDALL, 1987).

Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro et de masse atomiques 23 et 50,942 respectivement. Il appartient au groupe de transition Vb de la classification périodique.

Il fut découvert de façon certaine en 1830 dans un minerai de fer suédois, par SEFSTRÖM. Pour rappeler cette origine et pour faire état des riches colorations de ses dérivés, le nom choisi fut inspiré de Vanadis, déesse scandinave de la beauté et de la jeunesse.

Le vanadium est le vingt-deuxième élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Dans la nature, ce métal largement répandu, mais très dispersé ne se rencontre pas à l'état pur. Décelé dans les météorites et dans de nombreuses étoiles, dont le soleil, il est présent en faible quantité dans l'eau de mer et dans les êtres vivants, tant du règne végétal que du règne animal, ce qui montre son importance biologique .

D'importantes accumulations de vanadium (pouvant aller jusqu'à 1%) se trouvent fréquemment dans les dépôts de pétrole et de charbon. L'utilisation de ces combustibles fossiles, pour satisfaire les besoins industriels et domestiques peut devenir une source de contamination de l'environnement .

Les sources	décharge annuelle 10 ⁹ m ³	apports en vanadium 10 ³ t/an	
eaux usées à usage domestique	150	2,25	19,5%
centrale thermique	6	0,3	2,6%
métallurgie	2	0,6	5,2%
industries de transformation	25	0,38	3,3%
industries chimiques	5	0,8	1,6%
retombées atmosphériques	/	5,3	46%
huiles de vidange	/	2,5	21,7%
Total	/	12 (10 ³ t/an)	

TABLEAU I.2: apports anthropiques de vanadium (en t/an) dans les écosystèmes aquatiques (1983). D'après PACYNA, 1988.

Emissions d'éléments traces dans l'atmosphère en 1983 (t/an)		
Combustion de charbon		
-production d'électricité	2480	3%
-usages industriels et domestiques	5445	6%
Combustion d'hydrocarbures		
- production d'électricité	29580	34%
-usages industriels et domestiques	46540	54%
production Cu-Ni	64	
Siderurgie	745	
incinérations d'huiles usagées	1150	
Total	86000 t/an	

TABLEAU I.3: principales activités émettrices de vanadium d'après NRIAGU et PACYNA, 1988

1.2. LE VANADIUM DANS L'ATMOSPHERE

Une concentration élevée d'un élément trace dans l'atmosphère témoigne d'un important niveau de contamination. Cependant, pour relativiser le degré de cette contamination, on a l'habitude de comparer la concentration de l'élément X à celle d'un élément dont la présence est jugée naturelle (Al), à la fois dans l'air et dans un matériau cristallin de référence (roche). On définit alors le facteur d'enrichissement EF:

$$EF_{\text{croûte}} = (V/AL)_{\text{air}} / (V/AL)_{\text{croûte}}$$

Pour des valeurs de $EF_{\text{croûte}}$ inférieur à 5, l'évolution du rapport des concentrations dans l'atmosphère et le matériau terrestre, n'est pas jugée significative. Par contre des valeurs plus élevées reflètent une source autre que la source continentale liée à l'érosion des sols.

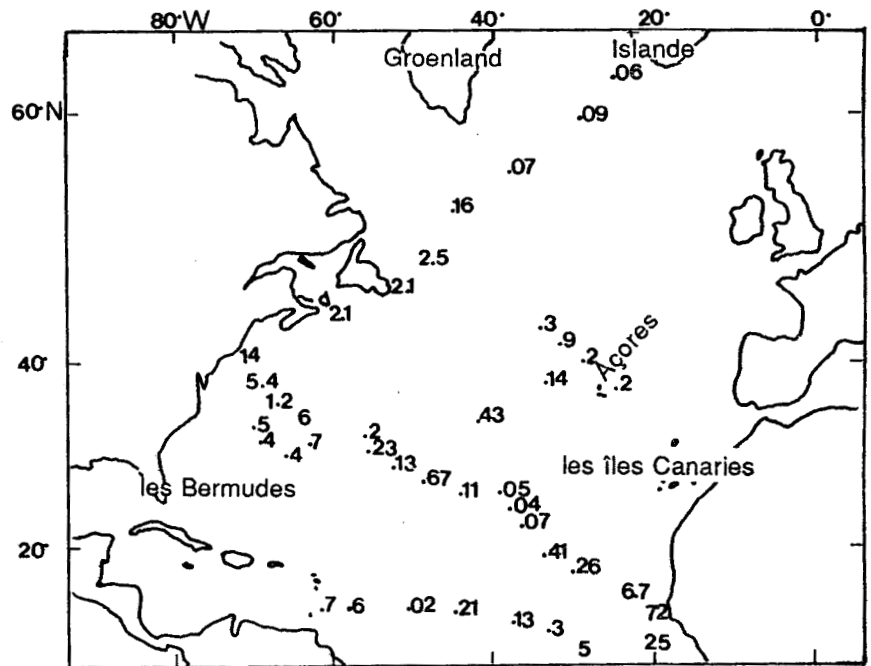
Globalement, l'étude de l'enrichissement du vanadium, fait apparaître que cet élément peut être considéré comme intermédiaire: il se situe entre les éléments dont l'origine est entièrement expliquée par la présence de particules d'aluminosilicates (Al, Sc, Th...) dits non enrichis et ceux dits enrichis, dont les concentrations peuvent résulter de la présence d'aérosols anthropiques (Pb) ou de la présence d'aérosols naturels autres que ceux résultant de l'érosion, mais produits par la végétation terrestre ou par l'activité volcanique (Se) par exemple.

Dans les zones urbaines fortement industrialisées, comme certaines villes de l'est des USA, des concentrations en vanadium dépassant les 100 ng/m^3 et des valeurs de $EF_{\text{croûte}}$ correspondantes supérieures à 100, sont courantes. (Par exemple à Buffalo banlieue de New York $VI=800 \text{ ng/m}^3$ et $EF=220$, PILLAY et THOMAS, 1971). Pour des régions où l'activité industrielle et la densité urbaine sont moins importantes, la concentration décroît, et voisine 10 ng/m^3 avec des EF inférieurs à 30. En 1976, RAHN, après avoir rassemblé toutes les teneurs disponibles sur le vanadium atmosphérique, a obtenu comme moyenne géométrique des facteurs d'enrichissement 15,2 au niveau des villes et 1,5 au niveau des régions non industrialisées. ZOLLER et al. (1973) imputent ces différences marquées à la combustion des fuels fossiles utilisés en tant que source d'énergie ou de chauffage. Les valeurs plus élevées en vanadium en hiver qu'en été (HASAN et SPYROU, 1972) et les différentes teneurs en vanadium (de 0,1 à 1000 ppm) des fuels utilisés étayent cette hypothèse.

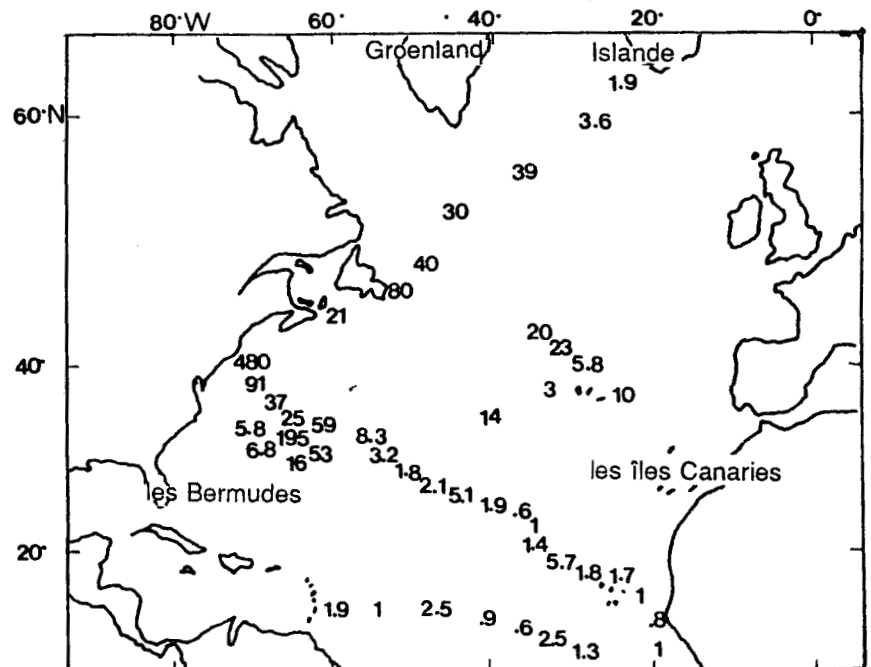
DUCE et HOFFMAN (1976) estiment que 10 à 15% du vanadium d'origine anthropique émis dans l'atmosphère se dépose dans l'océan, cette proportion représente approximativement 5% du vanadium d'origine naturelle affectant les océans (érosion,

apports fluviaux, émissions géothermales...). Du fait de la localisation de ces points d'émission, les qualités des atmosphères marines seront évidemment très variables: ainsi les plus élevées en concentration et en facteur d'enrichissement, se retrouvent entre 30° et 60°N dans l'Atlantique Nord. Les concentrations moyennes varient entre 0,1 et 0,5 ng/m³ en plein océan, mais des concentrations beaucoup plus élevées peuvent être atteintes près des continents. Le facteur moyen d'enrichissement par rapport à la croûte est de 15. La figure I.1 représente les concentrations et les facteurs d'enrichissement en vanadium dans l'atmosphère au-dessus de l'Atlantique Nord.

FIGURE I.1: concentration en vanadium dans les aérosols au-dessus de l'Atlantique Nord (ng/m³)



EF_{croûte} en vanadium



d'après HOFFMAN et al., 1974.; DUCE et al., 1974, 1975.; DUCE et HOFFMAN, 1976.

Dans le Pacifique nord, aux mêmes latitudes, les valeurs de $EF_{\text{croûte}}$ sont généralement plus faibles et comprises entre 5 et 10.

De part et d'autre de ces latitudes, les valeurs décroissent pour atteindre une concentration de $0,0015\text{ng}/\text{m}^3$ et un enrichissement de 1,6 au pôle Sud (ZOLLER et al. 1974). Au-dessus de 60°N , entre 0° et 30°N , et dans l'hémisphère Sud (RAHN, 1976), les $EF_{\text{croûte}}$ moyens sont proches de l'unité.

Ces différences reflètent la disparité existant dans la répartition géographique des émissions d'aérosols. Ainsi, les zones arides les plus productives et l'essentiel de l'activité industrielle se trouvent concentrés dans l'hémisphère Nord. Un rapport de 10 entre les $EF_{\text{croûte}}$ du Nord et du Sud est en accord avec le fait que plus de 90% des émissions de pollution ont lieu dans l'hémisphère Nord.

Dans la zone que nous avons étudiée - la mer du Nord et plus particulièrement sa baie sud- les concentrations et enrichissements sont particulièrement élevés (figure 1.2).

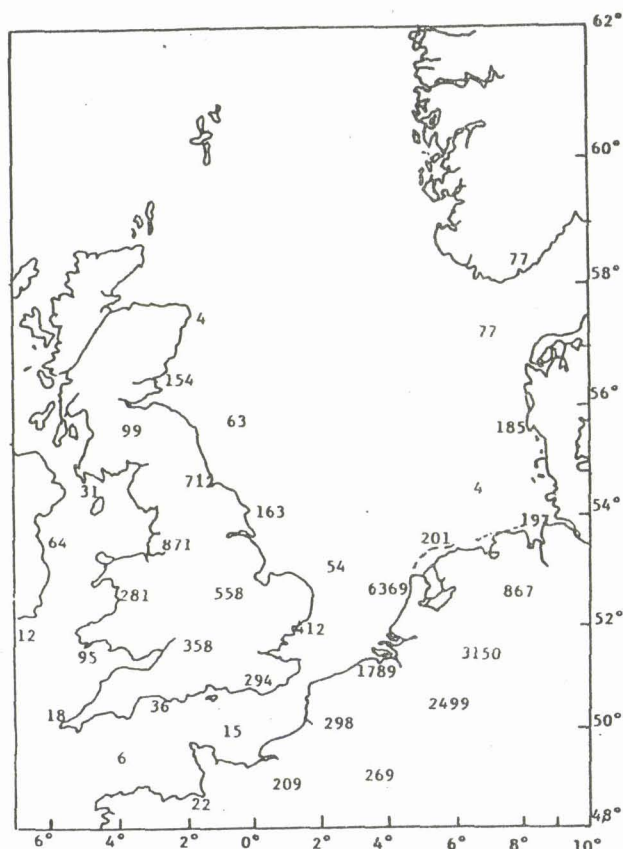


FIGURE 1.2: distribution spatiale du vanadium en 10^2 kg/an, d'après PACYNA, (1984).

Enfin la taille des particules associées au vanadium varie dans une gamme de $0,4$ à $5 \mu\text{m}$ (RAHN, 1975). Leur distribution bimodale traduit la double origine du vanadium. Les particules les plus fines sont associées au vanadium d'origine anthropique. Ceci est inhérent aux éléments qui trouvent leur source atmosphérique dans des combustions à haute température (DUCE, 1976). Alors que les particules plus grossières proviennent de l'érosion des sols (DUCE et HOFFMAN, 1976) ou sont réémises par l'océan (DUCE et al, 1983). Ce dernier en effet, ne joue pas nécessairement le rôle de puits pour les métaux-traces: ceux-ci, concentrés dans la micro-couche superficielle peuvent être réinjectés dans les basses couches de l'atmosphère (9×10^3 t/an de vanadium selon WEISEL, 1981) par le phénomène de bubbling, et se retrouvent alors associés avec le sodium dans les grosses particules (coarse mode $> 2 \mu\text{m}$).

3.1. LE VANADIUM DANS L'HYDROSPHERE

3.1.1. Les rivières

SHILLER et al (1987) ont effectué un grand nombre de mesures du vanadium dissous dans des rivières drainant différents types de régions industrialisées, cultivées ou non développées.

Les données sont consignées dans le tableau I.4

River	Date	pH	V (nmol/ kg)	River	Date	pH	V (nmol/ kg)
<i>Amazon Basin</i>				Ohio (Warsaw)	May 1984	7.45	3.5
Amazon (Iquitos)	July 1976	7.50	33.6	Kentucky (Lockport)	May 1984	7.28	4.5
Napo	July 1976	6.70	15.3	Ohio (Cannelton Dam)	May 1984	7.27	2.6
Javari	July 1976	6.45	4.4	Green (Beach Grove)	May 1984	7.32	3.5
Ica	June 1976	5.99	4.4	Wabash			
Jutai	June 1976	6.07	2.2	(New Harmony)	May 1984	8.1	11.3
Jurua	June 1976	6.80	9.6	Cumberland			
Japura	June 1976	6.52	6.6	(Barkley Dam)	May 1984	7.44	6.2
Tefe (Tefe)	June 1976	6.08	0.8	Tennessee			
Solimoes (Laranjai)	June 1976	6.93	14.2	(Kentucky Dam)	May 1984	7.10	5.0
Coari (Coari)	June 1976	6.48	1.1	Ohio (Mound City)	May 1984	7.70	5.4
Purus	June 1976	6.39	3.3	<i>Mississippi River</i>			
Negro (Manaus)	June 1976	5.36	4.4	Mississippi			
Madeira	June 1976	6.70	3.9	(Cape Girardeau)	May 1984	7.70	41.4
Trombetas (Oriximina)	June 1976	6.50	4.7	Mississippi			
Tapajos	June 1976	6.91	4.3	(Baton Rouge)	May 1983	7.8	25.6
Xingu	June 1976	7.1	5.5	Mississippi			
Amazon				(Baton Rouge)	Sep. 1983	8.2	44.6
(mouth at high flow)	June 1976	6.7	12.1	Mississippi			
Amazon				(Baton Rouge)	Apr. 1984	7.72	21.8
(mouth at low flow)	Dec. 1982	7.45	12.7	Atchafalaya			
<i>Orinoco Basin</i>				(Krotz Springs)	Apr. 1984	7.6	20.6
Ventuari	June 1982	6.0	3.4	<i>Other U.S. rivers</i>			
Atabapo	June 1982	4.3	2.3	Connecticut	Apr. 1983	7.1	7.6
Inirida	June 1982	5.2	1.0	Mullica	Aug. 1983	5.81	1.0
Guaviare	June 1982	6.6	7.6	Merrimack			
Meta	June 1982	6.7	2.2	(West Newbury)	Feb. 1983	6.73	4.5
Apure	June 1982	7.6	14.5	Vermilion (Lafayette)	Apr. 1984	7.1	30.0
Caura	June 1982	6.3	3.7	Delaware			
Orinoco				(West Trenton)	Apr. 1984	7.38	6.0
(Puerto Ordaz)	June 1982	7.2	4.7	Delaware			
Caroni	June 1982	5.8	2.7	(Philadelphia)	Apr. 1984	7.05	15.8
<i>Yangtze River</i>				Schuylkill	Apr. 1984	7.58	14.3
Yangtze	Nov. 1981		30.4	Susquehanna			
(mouth at low flow)				(Holtwood)	Apr. 1984	7.54	1.2
Yangtze	June 1982	8.1	40.2	Potomac (Great Falls)	Apr. 1984	7.75	6.9
(mouth at high flow)							
<i>Ohio Valley</i>							
Allegheny (Pittsburgh)	May 1984	6.86	< 0.5				
Monongahela							
(Pittsburgh)	May 1984	7.22	< 0.5				
Ohio (Wheeling)	May 1984	7.34	0.5				
Muskingum (Marietta)	May 1984	7.55	6.0				
Kanawha (Winfield)	May 1984	7.66	4.4				
Big Sandy (Louisa)	May 1984	7.4	1.8				
Ohio (Greenup Dam)	May 1984	7.15	2.3				
Scioto (Portsmouth)	May 1984	7.42	8.4				
Little Miami (Milford)	May 1984	7.87	9.3				
Licking (Alexandria)	May 1984	8.1	4.2				
Great Miami (Cleves)	May 1984	7.63	14.3				
Whitewater							
(Elizabethtown)	May 1984	8.0	5.0				

TABLEAU I.4: concentration en V dans quelques rivières du monde

Au vu des résultats, la concentration moyenne du vanadium dissous dans les rivières est d'environ 15 nmol/kg. Les facteurs modulant ces teneurs sont plus les processus d'érosion et le type de roche, que la chimie en solution ou une quelconque influence anthropique. Aux pH habituels des eaux douces oxygénées (4-9), le vanadium est présent en tant que vanadate. (fig. 1.3)

Spéciation du vanadium dans les eaux douces; d'après TURNER et al., 1981.

HVO_4^{2-}	77	/
H_2VO_4^-	22	99
H_3VO_4	/	1
	à pH=9	à pH=6

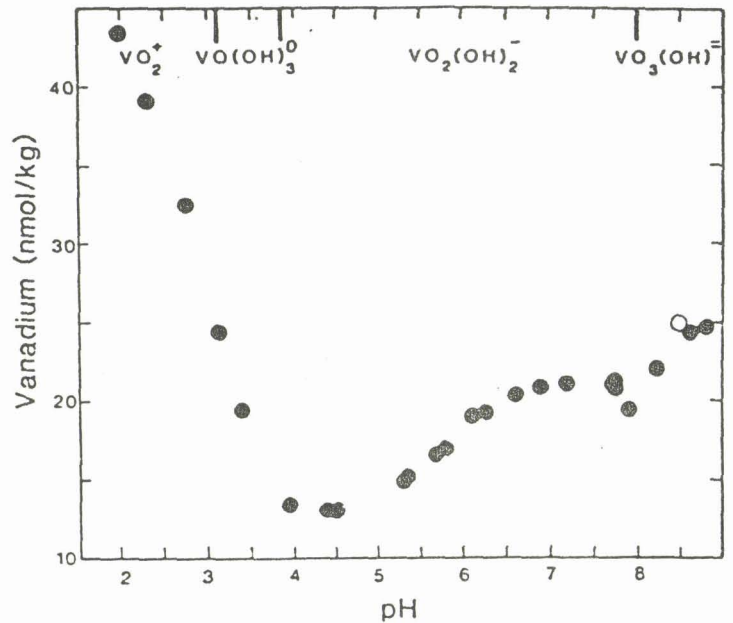


FIGURE 1.3: concentration en V dissous en fonction du pH.

Dans cette gamme de pH, les concentrations en vanadium ne varient que de 15% pour chaque changement d'une unité de pH, à la différence du Zn par exemple, qui lui varie d'au moins un ou deux facteurs (SHILLER et BOYLE, 1985). La complexation avec la matière organique apparait comme un phénomène mineur. Il n'existe pas de fraction significative de vanadium sous forme de larges colloïdes ou de complexes organiques de haut poids moléculaire. Les processus d'adsorption semblent peu intervenir dans la régulation des concentrations en vanadium. Par conséquent, en absence de facteurs physico-chimiques, autres que le pH et les processus de mélange, le comportement du vanadium du fait de sa faible sensibilité au pH est proche de celui d'un élément conservatif.

Les données relatives au vanadium en suspension transporté par les fleuves sont extrêmement rares et globales.

Le tableau 1.5 indique des valeurs totales en vanadium particulaire dans quelques rivières.

Amazone	232	Garonne	2,8
Magdalena	3,7	Congo	2,6
Mekong	3,2	Danube	4,6
Parana	3,5	Ganges	3,2
Amour	81		

TABLEAU 1.5: concentration en vanadium particulaire (ppm)

L'importance de la phase particulaire par rapport à la phase dissoute, a été estimée à plus de 90% par MARTIN et al. (1978) (Tableau 1.6). Pour effectuer ce calcul, ils ont admis une turbidité moyenne dans les fleuves européens de 0,1 g/l. On note donc la prépondérance du transport en suspension pour le V.

Matières en suspension	(10^{-6} g/g)	170
Matières dissoutes	(10^{-6} g/l)	1,0
% dans la matière en suspension pour une turbidité de 0,1g/l		94%

TABLEAU 1.6. D'après MARTIN et al, 1978

1.3.2. Les estuaires

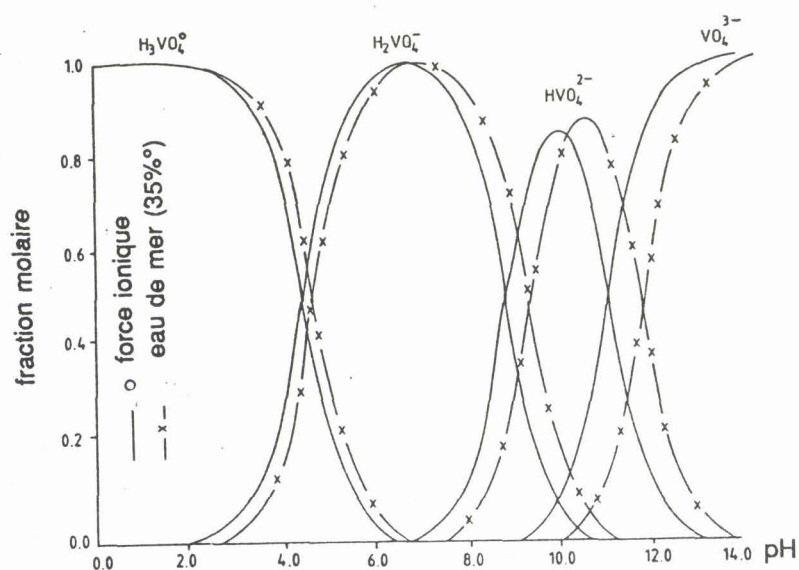
Le comportement du vanadium au sein des estuaires ne peut pas se calquer sur un seul modèle. Tantôt il est qualifié d'élément conservatif (VAN DER SLOOT trouve que la concentration en vanadium et la salinité sont anti-corrélées dans l'estuaire du Rhin), tantôt il présente des lacunes dans la phase dissoute, aux salinités intermédiaires (SHILLER et BOYLE, 1987; VAN DER SLOOT et al., 1985). Ces différences de réactivité peuvent jouer non seulement entre estuaires mais aussi au sein d'un même estuaire selon la période de l'année (comme c'est le cas pour le Mississippi).

Plusieurs hypothèses sont avancées pour tenter d'expliquer ces phénomènes d'élimination de la phase dissoute ou de remise en solution. SHILLER du fait de la correspondance de distribution du vanadium avec les phosphates, impute son comportement non conservatif à l'activité biologique. Quant à VAN DER SLOOT, il interprète les écarts de concentration du vanadium, dans l'estuaire de l'Escaut, par rapport à un simple processus de mélange, en terme de conditions d'équilibre thermodynamique: selon les valeurs de salinité, de pH, de potentiel d'oxydo-réduction, de concentration en oxygène dissous, deux espèces de vanadium, $H_2VO_4^-$ et $VOOH^+$, de solubilité différente entrent en jeu.

1.3.3. La mer

1.3.3.a. Le vanadium dissous

Le degré V est la forme chimique stable du vanadium dans les eaux marines oxygénées. Il apparaît en tant qu'anion HVO_4^{2-} et H_2VO_4^- et sous forme de complexe NaHVO_4^- . Le tableau 1.7 et la figure 1.4 représentent la distribution des vanadates dans une eau de mer de salinité 35 ‰.



Complexe	%
VO_4^{3-}	/
HVO_4^{2-}	38
H_2VO_4^-	19
H_3VO_4	/
VO_2^+	/
NaHVO_4^-	43
KHVO_4^-	1

FIGURE 1.4: distribution des vanadium dans vanadates en fonction du pH, d'après SADIQ (1988).

TABLEAU 1.7: spéciation du l'eau de mer à pH 8,2; d'après TURNER et al., 1981.

Les vanadates sont totalement hydrolysés et se comportent comme des acides faibles dans les eaux marines. Des expériences réalisées en laboratoire par VAN DER SLOOT (1976), JEANDEL (1987), SHILLER et BOYLE (1987), montrent que la complexation avec la matière organique n'est pas un facteur déterminant dans le comportement des anions vanadates.

Les concentrations du vanadium dans les eaux océaniques sont répertoriées dans le tableau 1.8. Nous n'avons retenu que les données considérées comme fiables, c'est à dire au vu des progrès technologiques, postérieures aux années 70.

Concentrations du vanadium

- dans les eaux de surface océaniques

	nmol/kg	ppb	
<u>Atlantique</u>			
Mer des Sargasses	39	1,99	HUIZENGA, 1982
id	34,4	1,75	SHERREL et BOYLE, 1988
id	24 +/- 6	1,22 +/- 0,3	WEISEL et al., 1985
N-E (près de Gibraltar)	33,9 +/- 0,8	1,73 +/- 0,04	BOYLE et al., 1985
<u>Méditerranée</u>			
	32	1,63	SHERREL et BOYLE, 1988
<u>Baltique</u>			
	2,7 +/- 1,0	0,14 +/- 0,05	PRANGE et KREMLING, 1985
<u>Pacifique</u>			
N-E	18	0,92	ZHOU, 1982
N	32,7	1,66	COLLIER, 1984

* dans des échantillons prélevés en dessous de 200m

<u>Atlantique</u>			
Mer des Sargasses	36	1,83	HUIZENGA, 1982
N	32,6 (31,8-33,9)	1,66 (1,62-1,73)	MIDDELBURG et al., 1988
<u>Baltique</u>			
	1,7 +/- 1,0	0,09 +/- 0,05	PRANGE et KREMLING, 1985
<u>Océan Indien</u>			
N-E	35,6	1,8	HOEDE et al., (valeurs non publiées)
<u>Pacifique</u>			
N-E	34	1,73	ZHOU et MURRAY, 1982
N	36,4	1,85	COLLIER, 1984
De 21°S à 13°N	45-52	2,29-2,65	JEANDEL et al., 1987

N-E	34	1,73	ZHOU et MURRAY,1982
N	36,4	1,85	COLLIER,1984
De 21°S à 13°N	45-52	2,29-2,65	JEANDEL et al., 1987

* dans toutes la colonne d'eau

	nmol/kg	ppb	
<u>Atlantique</u>			
Mer des Sargasses	35+/-2,5	1,78+/-0,12	JEANDEL et al., 1987
tropical N-E	41+/-2,4	2,09+/-0,12	RILEY et TAYLOR, 1972
N-E	23	1,17	MORRIS, 1974
<u>Méditerranée</u>			
	32,4+/-3,2	1,65+/-0,16	JEANDEL et al., 1987
<u>Southern Bight et la Manche</u>			
	18-29	0,9-1,48	VAN DER SLOOT et al.,1985
<u>mer de Wadden</u>			
	34-39	1,73-1,99	id
<u>Pacifique</u>			
N	58	2,95	CHENG et al.,1985
N	37+/-2,1	1,88+/-0,11	WEISS et al., 1977
<u>mer Adriatique</u>			
	33	1,68	id

TABLEAU I.8: concentration du vanadium dans les eaux océaniques.

Au niveau mondial, les concentrations sont peu dispersées autour d'une valeur moyenne de 35 nmol/kg (1,8 ppb), la gamme s'échelonnant de 20 à 60 nmol/kg (1 à 3 ppb) environ. Les variations de concentrations selon la situation géographique et la profondeur sont relativement faibles. Les profils verticaux tracés par MORRIS (1975), JEANDEL (1987) et MIDDELBURG (1988), dans l'océan Atlantique ont une allure uniforme,

Cependant ZHOU (1982) et COLLIER (1984) ont reporté des lacunes prononcées (10 à 40%) en surface dans l'océan Pacifique. Ils attribuent ces pertes à une élimination biologique. De même, SHERREL et BOYLE (1988) observent de légères lacunes en Méditerranée. Quant à HUIZENGA (1982), il note un enrichissement en surface dans la mer des Sargasses.

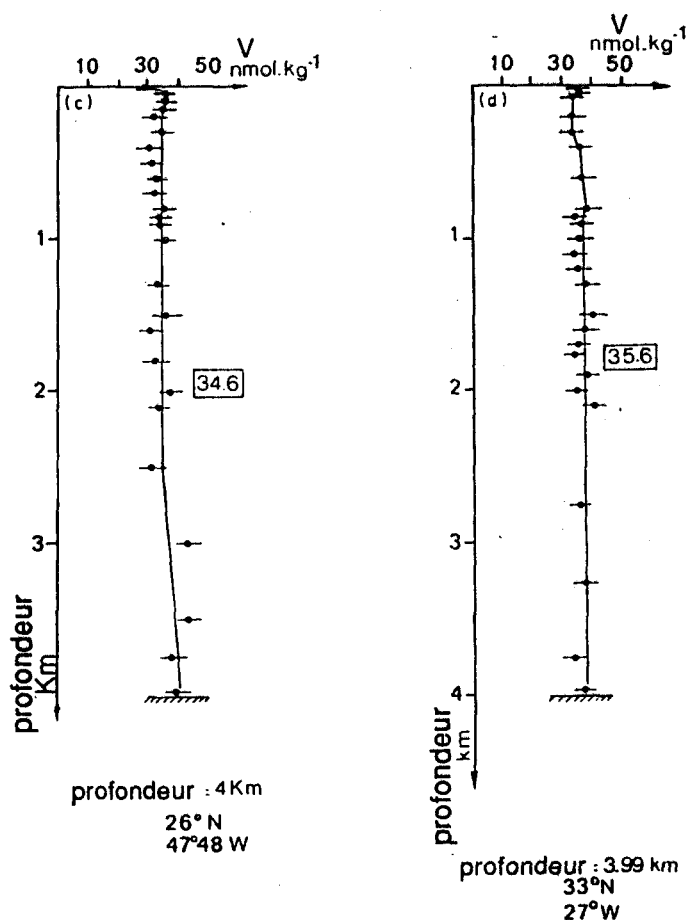


FIGURE I.V: *profils de vanadium dans l'Atlantique Nord, d'après JEANDEL(1987)*

Entre les océans, il existerait quelques disparités. JEANDEL observe une augmentation de 10 à 15 nmol/kg de l'océan Atlantique (35 nmol/kg ou 1,78 ppb) au Pacifique (49 nmol/kg ou 2,50 ppb); MIDDELBURG, constate également un enrichissement, mais beaucoup moins marqué des eaux de fond entre les deux océans (de 32,6 à 36,4 nmol/l soit de 1,66 à 1,85 ppb). Toutefois, les profils verticaux de vanadium (MORRIS,1975; HUIZENGA, 1982; ZHOU, 1982; COLLIER, 1984; JEANDEL, 1987; SHERREL, 1988) suggèrent que le flux de vanadium de la zone euphotique vers les eaux plus profondes est faible par rapport à la concentration du vanadium dans le réservoir océanique. Cela est reflété par l'augmentation peu prononcée du vanadium dans les eaux de fond quand elles passent de l'Atlantique Nord au Pacifique. Par rapport aux autres océans, les concentrations en vanadium dans la mer Baltique sont extrêmement faibles (2,7 et 1,7 nmol/kg en moyenne en surface et au fond soit 0,14 et 0,09 ppb). PRANGE et al. (1988), attribuent ces déficits en vanadium dissous à un piégeage par du matériel terrigène ou organique.

1.3.3.b. Le vanadium particulaire

Les données sur le vanadium au sein de la matière en suspension sont peu nombreuses. Au niveau de l'océan, le vanadium se trouverait essentiellement sous forme dissoute (DUCE et HOFFMAN, 1976). Beaucoup d'analystes tels MIDDELBURG (1988), SHERREL et BOYLE (1988) omettent lors du dosage du vanadium dissous, l'étape de filtration, considérant la fraction particulaire du vanadium négligeable.

nmol/kg d'eau de mer (ppb)
0,027±0,001 HOFFMAN et al., 1974 (1,3×10 ⁻³)
<0,008 BUAT-MENARD et CHESSELET, 1979; COLLIER, 1984 (<0,4×10 ⁻³)
0,025-0,25 JEANDEL et al., 1987 (1,3×10 ⁻³ -12,7×10 ⁻³)

TABLEAU 1.6: concentrations en vanadium particulaire dans les eaux océaniques

Cette situation est différente dans les régions côtières et les estuaires où la contribution du vanadium particulaire augmente (VAN DER SLOOT et al., 1985; JEANDEL et al., 1987).

nmol/kg d'eau de mer (ppb)
5,5±0,6 phase particulaire (0,28±0,03)
33±3 phase dissoute (1,68±0,15)

TABLEAU 1.7: exemple de répartition du vanadium entre les phases dissoute et particulaire, dans des eaux côtières; d'après JEANDEL, 1987.

Les quelques profils disponibles sur le vanadium, présentent souvent un maximum en surface (ZHOU, 1982; COLLIER, 1984).

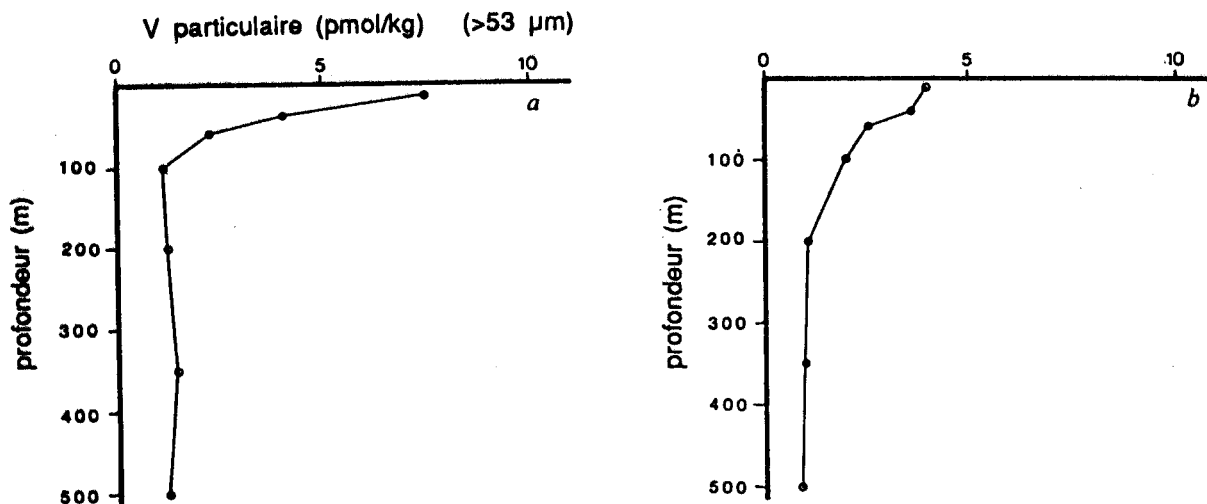


FIGURE 1.6: profils de vanadium particulaire aux Galapagos, d'après COLLIER.

COLLIER en s'appuyant sur le fait que le comportement du vanadium est similaire à celui des phosphates dans les eaux de surface (le rapport molaire $V/P = 4 \times 10^{-3}$) attribue ce maximum à l'activité biologique. De plus, le rapport V/Al ($2,4 \times 10^{-2}$) plus élevé en surface que celui de la croûte ($8,5 \times 10^{-4}$) diminue rapidement avec la profondeur pour tendre vers la valeur de référence. Ainsi ce vanadium participant au cycle biologique est très labile et ne contribue pas significativement au flux de fond.

La teneur du vanadium dans les particules en suspension est donc influencée non seulement par la présence de matériel terrigène mais aussi par des processus naturels internes au milieu marin, soit une implication dans le cycle biologique, soit des phénomènes d'adsorption de composés dissous sur la surface des particules présentes, soit un mélange des deux. Comme pour les particules d'aérosols, le vanadium de par sa concentration dans les particules en suspension dans l'océan occupe une place intermédiaire, entre les métaux entièrement expliqués par la présence des particules d'aluminosilicates (Al, Sc, Th) et les métaux enrichis dans l'océan (Pb, Zn, Cu, Ni, Sc) (BUAT-MENARD, 1981).

Les interactions entre le vanadium soluble et particulaire dans le milieu marin ont jusqu'à présent très peu été étudiées. VAN DER SLOOT (1985) constate qu'au cours d'un cycle de marée en mer de Wadden, les variations de concentration en matière en suspension dans cette zone peu profonde sont extrêmement variables. Il en déduit que l'interaction des espèces dissoutes et des suspensions est très limitée au moins à court terme (un cycle de marée).

1.3.3.c. Les phénomènes d'adsorption

Parmi les différents processus responsables de l'élimination du vanadium au sein de la phase dissoute, les phénomènes d'adsorption avaient été écartés, considérant que les argiles, l'apatite, les oxydes de Mn et la matière organique étaient des pièges inefficaces du vanadium. L'intérêt de l'élimination par adsorption a été relancé par les récentes découvertes dans les panaches hydrothermaux d'abondants oxyhydroxydes de fer. Ceux ci sont en effet reconnus comme adsorbants des oxyanions dans l'eau de mer (LI, 1981) .

SHIEH (1988) a étudié, en laboratoire à partir d'eaux de mer synthétiques (35 ‰), l'adsorption du vanadium (V) sur les oxyhydroxydes de fer amorphe, $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am)$ Le but de cette étude était de déterminer l'efficacité de $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am)$ à extraire le V (V) dissous de l'eau de mer, et estimer son rôle au sein des sédiments pour piéger le vanadium contenu dans des résidus de combustion de fuel fossile .

Ses conclusions sont:

_ que l'adsorption du V (V) dissous sur le $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am)$ dans l'eau de mer, est rapide et fonction du pH .

_ que le maximum d'adsorption est observé aux environs de pH 4-5, et qu'il est dû aux effets combinés de la spéciation du V (V) et de la dissolution de $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am)$ (tous deux gouvernés par le pH).

_ que l'adsorption du V (V) sur le $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am)$ dans l'eau de mer augmente avec la concentration de Fe. Il pose même l'hypothèse que tout le V (V) dissous pourrait être éliminé de l'eau de mer s'il existait des quantités suffisantes de $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am)$.

Les travaux de TREFRY et al (1989) au niveau de la dorsale médio-atlantique et de l'océan Pacifique, montrent que les oxydes de fer interviennent dans les processus de contrôle de la concentration du vanadium dans l'océan . Ils estiment que 10 à 60% des apports fluviaux en vanadium à l'océan disparaissent de la phase dissoute par ce mécanisme .

Données montrant le rôle des oxydes de fer d'origine hydrothermale dans le cycle global du vanadium

	gamme	estimation moyenne la plus probable
Flux hydrothermaux	$0,3-1,5 \times 10^{14}$ kg/an	$0,7 \times 10^{14}$ kg/an
Concentration en fer dans le panache	$0,5-18 \times 10^{-3}$ mol/kg	x $1,0 \times 10^{-3}$ mol/kg
		= $0,7 \times 10^{11}$ mol Fe/an
Fraction de fer précipitant sous forme d'oxyhydroxyde	50+/-30%	x 0,50
rapport V/ Fe	$2-8 \times 10^{-3}$	= $0,35 \times 10^{11}$ mol Fe/an x 4×10^{-3}
		$1,4 \times 10^8$ mol V/an
Apports fluviaux en vanadium		$5,0 \times 10^8$ mol V/an

TABLEAU 1.8

selon le tableau 1.8, $1,4 \times 10^8$ moles de vanadium dissous peuvent être soustraites de l'eau de mer par adsorption sur les oxyhydroxydes de fer. En estimant les apports fluviaux à 5×10^8 moles de V par an (SHILLER et al., 1987), ce processus en éliminerait donc le quart.

D'après CRONAN (1980), la teneur en vanadium dans les nodules de Mn serait de 560 ppm en moyenne (ce qui représenterait un pourcentage de 0,022 dans la composition des nodules (CRONAN, 1976)). SOHRIN (1987) calcule un facteur de concentration F_N dans les nodules de $2,0 \times 10^5$ pour le vanadium. F_N correspondant à la concentration de cet élément dans le nodule par rapport à sa concentration dans l'eau de mer.

$$F_N \text{ (ml/g)} = (M \text{ (mol/kg)})_{\text{nodule}} / (M \text{ (mol/l)})_{\text{eau de mer}}$$

La teneur en vanadium au sein des nodules (comme d'autres éléments présents sous forme anionique dans l'eau de mer), n'augmente pas du rivage au plein océan, contrairement aux éléments de type cationique (APLIN et al., 1985). Le processus de substitution n'interviendrait pas, l'incorporation se ferait passivement par adsorption au niveau des interfeuilletts de fer et de manganèse.

1.3.3.d. Le temps de résidence dans la phase dissoute

Le temps de résidence d'un élément correspond au laps de temps moyen durant lequel l'élément considéré se trouve dans les eaux de mer. Il traduit en quelque sorte la réactivité de l'élément vis-à-vis du milieu marin.

D'après les données bibliographiques, il se situe pour le vanadium entre 2 et 10×10^4 ans, ce qui paraît relativement long; il serait supérieur au taux de renouvellement des masses d'eau.

Compte tenu de ce temps de résidence, la pollution par le vanadium dans les océans est à envisager à long terme.

Ce n'est pas parce qu'une augmentation de sa concentration liée à des perturbations anthropiques n'est pas observable actuellement dans l'océan ouvert, qu'il n'existe pas de contamination des eaux océaniques par ce métal.

Quant au temps de résidence du vanadium total (dissous plus particulaire), JICKELLS et al (1984) ont trouvé 250 années dans les eaux de surface (<100 m) de la mer des Sargasses, temps qui reste beaucoup plus long que celui d'autres éléments comme le Zn, le Mn, le Pb, le Cd, le Cu, le Ni, le P (compris entre 0,1 et 30 ans).

nb
d'années

8×10^4	GOLDBERG et al ; 1971
2×10^4	BREWER; 1975
2×10^4	TSUNOGAI ; 1978
$9,2 \times 10^4$	MARTIN et al ; 1979
10×10^4	SHILLER et al ; 1987

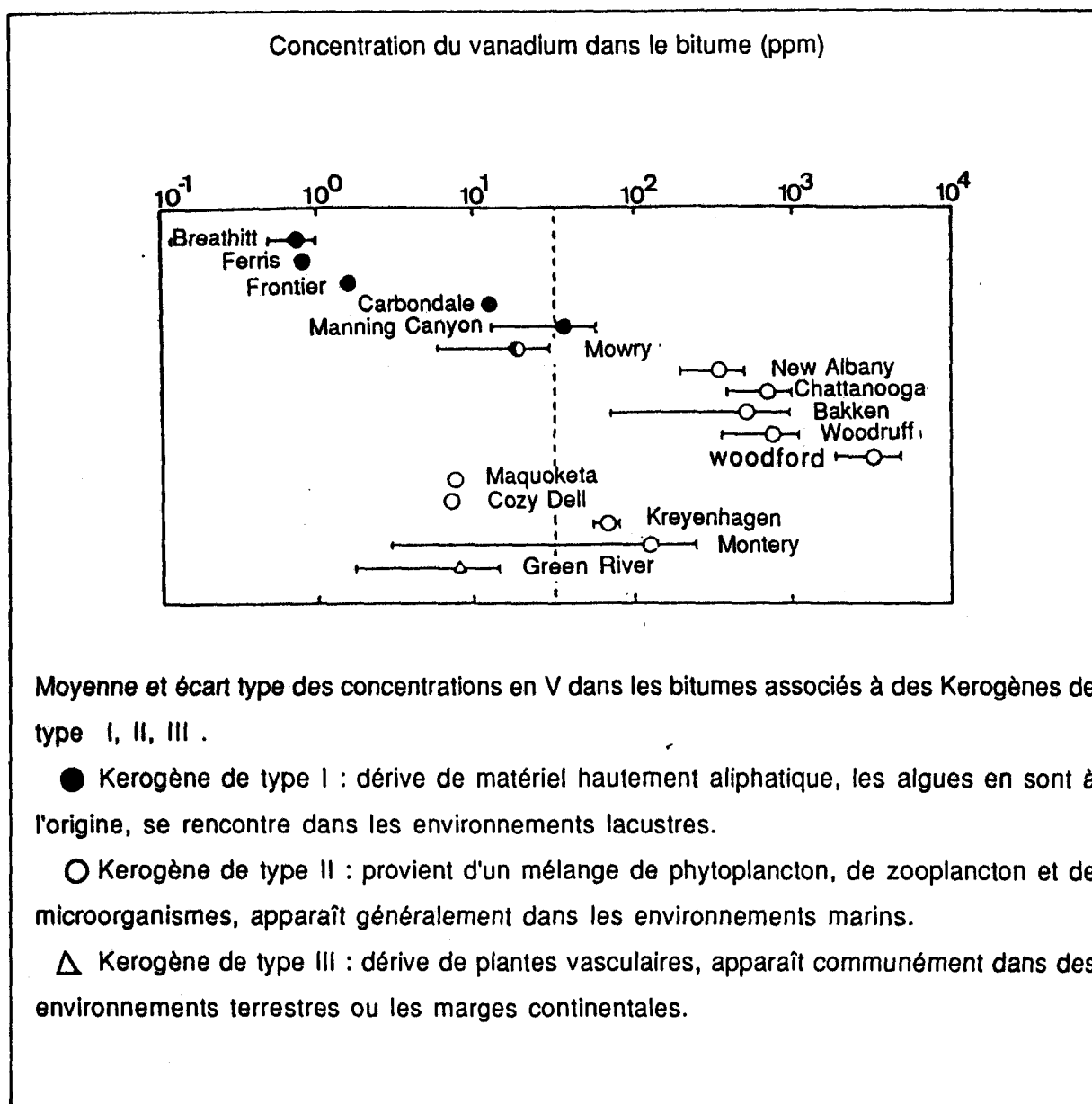
1.4. LE VANADIUM DANS LA LITHOSPHERE

Le vanadium est un élément trace. Parmi les 80 éléments essentiels composant la croûte terrestre, il se classe en 22^e position, de par sa teneur pondérale (130 ppm; MASON, 1966), entre le Rb et le Ni. Il est principalement extrait d'un sulfure complexe (la patronite), de minerais de Fe, de Cu, d'U et de Ti, ou de pétroles bruts.

Le tableau I.9 indique quelques teneurs moyennes en vanadium, dans les sédiments. Des concentrations élevées de vanadium se rencontrent dans certains pétroles bruts (BALL et al., 1960), asphaltes (ERICKSON et al., 1954), ou schistes bitumineux (VINE et al., 1970).

Teneurs moyennes	V (ppm)	Al %	
sédiments	105	7,2	BOWEN, 1979
schistes	130	8,0	BOWEN, 1979; WEDEPOHL, 1968
argiles des grands fonds	120	8,4	TUREKIAN et al, 1961
sédiments d'eaux peu profondes	145	8,4	TUREKIAN et al, 1961
suspensions des rivières	170	9,4	WEDEPOHL, 1969 et 1978
grès	20	4,3	MARTIN et al, 1979
calcaires	45	0,7	MARTIN et al, 1979
soils	108	6,7	URE et BERROW, 1982

TABLEAU I.9



Le domaine de concentration des bitumes extraits de différents types de roches sédimentaires d'âge géologique et d'endroits extrêmement variés, s'étale de 0,2 ppm à 4760 ppm. Notons que les teneurs supérieures à 100 ppm s'observent dans les bitumes associés aux Kérogènes de type II .

Le vanadium apparaît complexé avec la matière organique (figure 1.7). De degré d'oxydation IV, il est lié en tant que cation vanadyl bivalent VO^{2+} . Au sein des sédiments et des roches sédimentaires, il se rencontre préférentiellement avec les complexes de type tétrapyrrole.

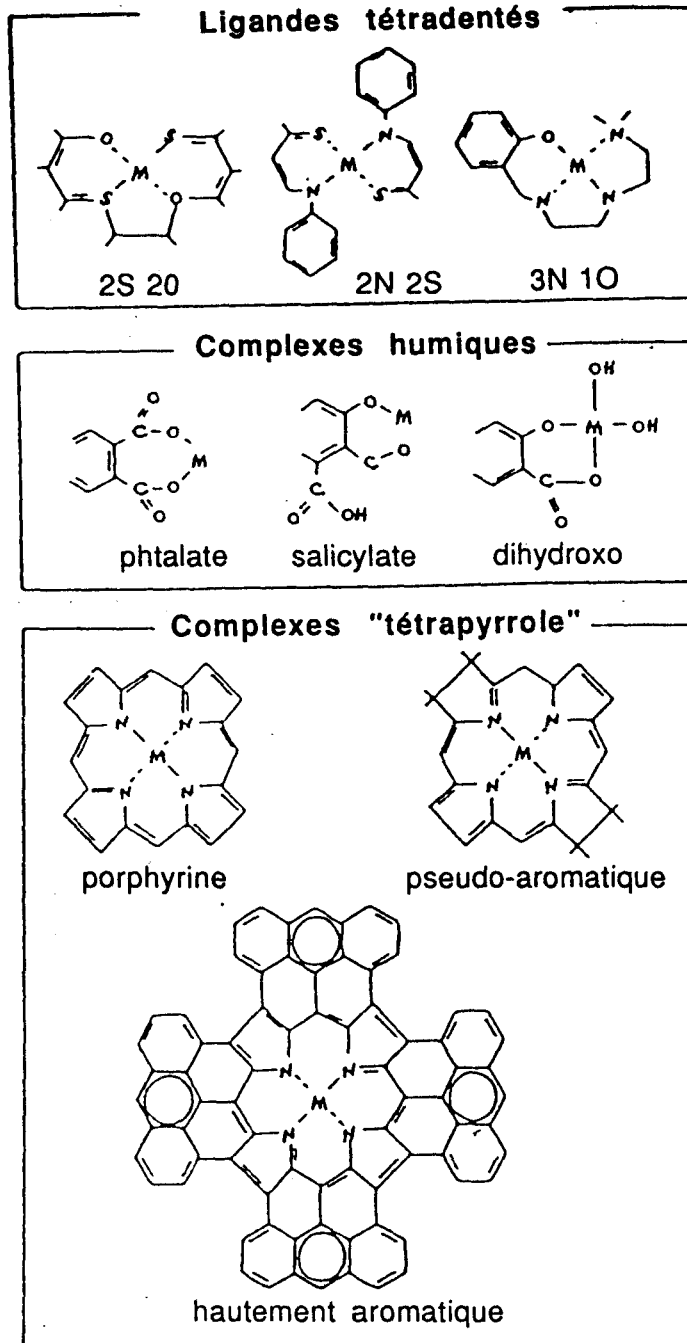


FIGURE 1.7: exemples de complexes organo-métalliques du V apparaissant dans les substances organiques à l'état naturel .

Les deux sources les plus vraisemblables sont le vanadium déjà contenu au sein de la matière vivante (concentration endémique) et celui dissous dans les eaux interstitielles des sédiments (concentration enrichie).

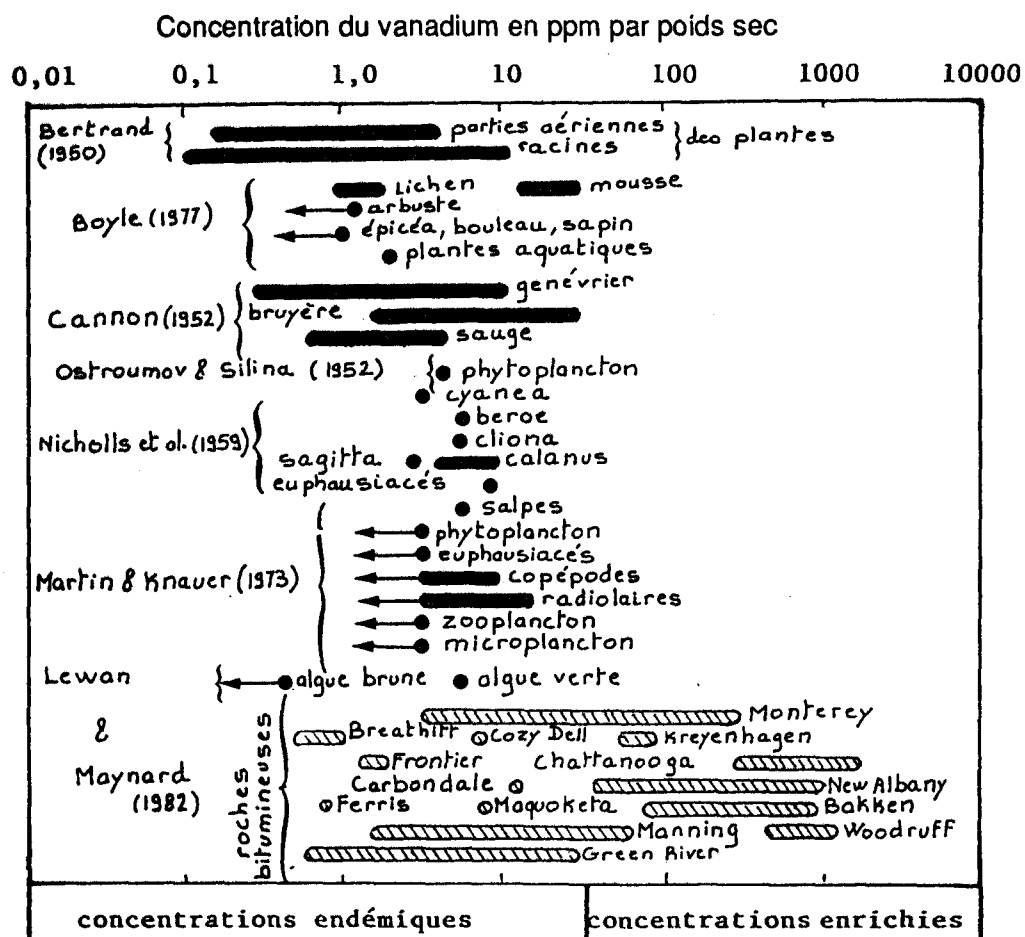


FIGURE 1.8: gamme de concentration en vanadium dans la matière vivante et dans les bitumes extraits de roches sédimentaires .

La concentration du vanadium au sein de la matière vivante varie en fonction des différents types d'organismes, du lieu où grandissent ces organismes, des saisons, des individus eux-mêmes... Au vue de ces différents paramètres, 32 ppm semble être la concentration maximale de vanadium au sein d'un organisme. (Des organismes marins tels que les Ascidies (166 à 1860 ppm), souvent cités comme une cause possible d'enrichissement, sont à exclure de ce type de roche sédimentaire, car leur présence est hautement improbable dans des eaux de fond anaérobies, nécessaires à la préservation de la matière organique).

3.5. LE VANADIUM DANS LA BIOSPHERE

Parmi les 29 éléments reconnus comme essentiels à la vie, le vanadium se situe en dixième position de par son abondance (HOPKINS, 1977). Quelques exemples de ses teneurs tant dans le règne animal que végétal sont consignés dans la figure 1.8 (cf le vanadium dans la lithosphère).

La chimie du vanadium est caractérisée par de nombreux degrés d'oxydation. Les différentes réactions d'oxydo-réduction jouent certainement un rôle important dans la biochimie de ce métal. Seuls les degrés III, IV et V ont une importance biologique, le degré II étant trop réducteur pour exister au sein d'un organisme. L'exemple le plus connu pour le V (III) est celui des vanadocytes, cellules du sang des Tunicates. Dans les tissus des mammifères le vanadium se présente principalement sous forme d'ion vanadyl (IV) VO^{2+} , complexé avec des protéines ou d'autres constituants cellulaires.

De nombreux effets physiologiques sont attribués à cet élément: les ions vanadate (V) et/ou vanadyl (IV) sont de puissants inhibiteurs d'enzymes. Le tableau 1.10 résume les différentes propriétés physiologiques et biochimiques du vanadium.

propriétés du vanadium

Très répandu dans la nature

Élément essentiel

Besoin nutritionnel quotidien 50 à 100 microgrammes

Effets toxiques constatés à des niveaux nutritionnels de 25 ppm

Spécialement toxique à l'état atmosphérique

Une déficience perturbe la croissance et la reproduction

Une déficience augmente le niveau de fer et d'érythrocytes

Annule la biosynthèse du cholestérol et réduit les triglycérides du plasma in vivo

Effets positifs et négatifs sur la force de contraction des muscles cardiovasculaires

Renforce probablement la protection contre la carie dentaire

Exerce des effets diurétiques en tant que vanadate

Possible liens entre les psychoses maniaco dépressives et le niveau de vanadium dans le sérum

Relation possible entre le métabolisme du vanadium et les effets hormonaux dans la reproduction

Influence sur le métabolisme du Mo

Lien possible entre le métabolisme du vanadium et du fer

Diminue la pression intra-oculaire de l'oeil

Provoque des réactions dans les cellules, comparables à celles causées par l'insuline

Augmente les niveaux de kinases et d'AMP dans le foie

Se lie aux protéines en tant que vanadyl (IV) et vanadate (V)

Inhibe de nombreux enzymes

S'accumule dans le chapeau de l'amanite tue-mouches

Se concentre dans les vanadocytes, cellules du sang des ascidies

TABLEAU I.10: aspects de la biochimie et de la physiologie du vanadium d'après CHASTEEN, 1983.

Au niveau marin, il est bien connu que de nombreux organismes marins ont la faculté de concentrer sélectivement certains éléments.

Dans le tableau (I.11) sont recueillis des exemples de facteur de concentration ou d'enrichissement (F) du vanadium par quelques lamellibranches (F étant le rapport des concentrations de l'élément considéré dans l'organisme marin et dans les eaux de mer).

Facteur de concentration		
pétoncle	huître	moule
4500	1500	2500

TABLEAU I.11: enrichissement des organismes marins en vanadium.

Les ascidies possèdent la propriété remarquable de concentrer plusieurs millions de fois le vanadium présent dans l'eau de mer. Le métal est accumulé sous forme réduite (III) ou (IV) (tableau I.12) à des concentrations variant de 1mM à 1M, selon les espèces, dans des cellules du sang appelées vanadocytes .

	V (III)	V (IV)
Ascidia ceratodes	90 %	10 %
Ascidia nigra	95 %	5 %

TABLEAU I.12: pourcentages des différents degrés d'oxydation selon les espèces.

Distribution du V et du Fe dans les ascidia nigra

tissus	concentration en V en mg/kg de poids sec	concentration en Fe
tunique	320+/-180	160+/-40
corps	2120+/-560	230+/-90
plasma	11+/-4	0
cellules du sang	26760+/-8900	270+/-50

TABLEAU I.13: d'après MACARA, 1979.

Les fonctions exactes du vanadium chez les ascidies ne sont pas clairement établies. Il pourrait tenir un rôle de défense contre les prédateurs, ou être impliqué dans la formation de la tunique (KUSTIN, 1983).

En conclusion, il existe peu d'études sur l'importance du vanadium pour la vie marine. IVANOFF (1972), donne pour chaque élément trace, sa concentration moyenne D dans les organismes vivants, (après dessiccation, sa valeur se rapproche de celle de LEWAN, 1982), sa concentration moyenne O dans les eaux de mer, et enfin le quotient O/D traduisant le rapport de l'offre à la demande.

élément.....	V
masse D (en mg) par 100 grammes de matière vivante	
après dessiccation.....	3
masse O (en mg) par m ³ d'eau de mer.....	2 à 3
rapport de l'offre à la demande O / D	0,7 à 1

Il apparaît donc que le vanadium pourrait se trouver en quantité parfois insuffisante dans les eaux de mer, et limiter ainsi le développement de la vie.

Inversement, dans le cas d'eaux fortement enrichies en vanadium par des apports anthropiques, il n'existe pas à l'heure actuelle de détermination de seuil de tolérance de la vie marine vis-à-vis de la fluctuation de ces apports de métaux en trace.

BIBLIOGRAPHIE

- APLIN A.C., CRONAN D.S. (1985)
Ferromanganese oxides deposits from the central Pacific Ocean.
Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 427-436
- BOWEN H.J.M. (1979)
Environmental chemistry of the elements.
Academic, London New-York Toronto, 333 pp
- BREWER P.G. (1975)
Trace metal speciation.
Chemical Oceanography
- CHASTEEN N.D. (1983)
The biochemistry of vanadium.
Structure and Bonding, 53, 105-138
- CHENG J.C., AKAGI T., HARAGUCHI H. (1985)
Simultaneous multielement determination of trace metals in seawater
by ICP AES using chelating resin column preconcentration.
Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3229-3234
- COLLIER R.N. (1984)
Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean.
Nature, 309, 441-444
- CRONAN D.S. (1976)
Manganese nodules and other ferro-manganese deposits.
Chemical Oceanography (2nd edit.), Academic Press London, 5, 217-263
- DUCE R.A., HOFFMAN G.L. (1976)
Atmospheric vanadium transport to the ocean.
Atmospheric Environment, 10, 989-996
- DUCE R.A., RAY B.J., UNNI C.K., HARDER P.J. (1983)
Atmospheric trace elements at Enewetak atoll.
Journal of Geophysical Research, 88, 5321-5342
- GALLOWAY J.N., EISENREICH S.J., SCOTT B.C. (1980)
Toxic substances in atmosphere deposition. A review and assessment.
National atmospheric deposition program Rep NC 141
- GOLDBERG E.D., BROECKER W.S., GROSS M.G., TUREKIAN K.K. (1971)
Marine chemistry in Radioactivity in the marine environment.
National Academy of Sciences, Washington D.C., 137-146

HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS
57th Edition (1976-1977)

HASAN O., SPYROU N.M. (1972)

Air pollution of Guildford (Surrey), using neutron activation analysis.
Nuclear Activation Techn. in the life Sciences. IAEA Vienna, 263-276

HENRY W.M., KNAPP K.T. (1980)

Compounds forms of fossil fuel fly ash emissions.
Environmental Science and Technology, 14, 450-456

HERRON M.M., LANGWAY C.C., WEISS H.V., HURLEY P., KERR R. (1975)

Vanadium and other elements in Greenland ice cores.
16th IUGG Annual Assembly, Grenoble (France), Aug.25-Sept.6

HOFFMAN G.L., DUCE R.A., WALSH P.R., HOFFMAN E.J., RAY B.J. (1974)

Residence time of some particulate trace metals in the ocean surface
microlayer: significance of atmospheric deposition.
J. Rech. Atmos., 8, 745-759

HOPKINS L.L. (1977)

Geochim. Environ., 2, 93

IVANOFF A. (1972)

Introduction à l'océanographie. Vuibert.

JEANDEL C., CAISSO M., MINSTER J.F. (1987)

Vanadium behaviour in the global ocean and in the Mediterranean Sea.
Marine Chemistry, 21, 51-74

JICKELLS T.D., DEUSER W.G., KNAP A.H. (1984)

The sedimentation rates of trace elements in the Sargasso sea
measured by sediment trap.
Deep Sea Research, 31, 1169-1178

KUSTIN K., Mc LEOD G.C., GILBERT T.R., BRIGGS R. (1983)

Vanadium and other metal ions in the physiological ecology of
marine organisms.
Structure and Bonding, 53, 139-160

LANTZY R.J., Mc KENZIE F.T. (1979)

Atmosph. trace metals: global cycles and assessment of man's impact.
Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 511-525

LEWAN M.D., MAYNARD J.B. (1982)

Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2547-2560

LI Y.H. (1981)

Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean.
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1659-1664

MACARA I.G. et al. (1979)

Comp. Biochem. Physiol., 63B, 299

- MARTIN J.M., MEYBECK M. (1979)
Elemental mass balance of material carried by major world rivers.
Marine Chemistry, 7, 173-206
- MIDDELBURG J.J., HOEDE D., VAN der SLOOT H.A., WIJKSTRA J. (1988)
Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean.
Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2871-6878
- MORRIS A.W. (1975)
Dissolved molybdenum and vanadium in the Northeast Atlantic Ocean.
Deep-Sea Research, 22, 49-54
- NRIAGU J.O., PACYNA J.M. (1988)
Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and
soils by trace metals.
Nature, 333, 134-139
- PACYNA J.M. (1986)
Adv. Environ. Sci. Technol., 17, 1-32
- PACYNA J.M., SEMB A., HANSSSEN J. (1984)
Emission and long-range transport of trace elements in Europe.
Tellus, 36B, 163-178
- PRANGE A. (1985)
Distribution of dissolved Mo, U and V in Baltic Sea waters.
Marine Chemistry, 16, 259-274
- RAHN K.A. (1976)
The chemical composition of the atmospheric aerosol.
Techn. report, grad. school of ocea., Univ. of Rhode Island. Kingston
- RILEY J.P., TAYLOR D. (1972)
The concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V and Zn in part of
the tropical Northeast Atlantic Ocean.
Deep-Sea Research, 19, 307-317
- RODIER J. (1978)
L'analyse de l'eau. Dunod
- SADIQ M. (1988)
Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium
in the marine environment.
Marine Chemistry, 23, 87-96
- SHERREL R.M., BOYLE E.A. (1988)
Zn, Cr, V and Fe in the Mediterranean Sea.
Deep-Sea Research, 35, 1319-1334
- SHIEH C.S., DUEDALL I.W. (1988)
Role of amorphous ferric oxyhydroxide in removal of anthropogenic
vanadium from seawater.
Marine Chemistry, 25, 121-139

SHILLER A.M., BOYLE E.A. (1985)

Dissolved zinc in rivers.

Nature, 317, 49-52

SHILLER A. M., BOYLE E.A. (1987)

Dissolved vanadium in rivers and estuaries.

Earth and Planetary Science Letters, 86, 214-224

SOHRIN Y., ISSHIKI K., KUWAMOTO T., NAKAYAMA E. (1987)

Tungsten in North Pacific waters

Marine Chemistry, 22, 95-106

TREFRY J.H., METZ S. (1989)

Role of hydrothermal precipitates in the geochemical cycling of V.

Nature, 342, 531-533

TSUNOGAI S. (1978)

Application of setting model to the vertical transport of soluble elements in the ocean.

Geochim. J., 12, 81-88

TUREKIAN K.K., WEDEPOHL K.H. (1961)

Distribution of the elements in some major units of the earth's crust

Bull. Geol. Soc. Am., 72, 175-192

TURNER D.R., WHITFIELD M., DICKSON A.G. (1981)

The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and seawater at 25°C and 1 atm. pressure.

Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 855-881

URE A.M., BERROW M.L. (1982)

The chemical constituents of soils.

Bowen HJM (Ed) Environ. chem.. Bull. Soc. Chem., Burlington House, London, 2, 94-202

VAN der SLOOT H.A., HOEDE D., WIJKSTRA J., DUINKER J.C. (1985)

Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheld and Rhine estuaries and the Southern Bight (North Sea).

Est. Coast. Shelf Sci., 21, 633-651

WEDEPOHL K.H. (1968)

Origin and distribution of the elements.

Atirens LH (Ed). Pergamon, Oxford, 999

WEDEPOHL K.H. (1978)

Handbook of geochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New-York.

WEISEL C.P. (1981)

The atmospheric flux of elements from the ocean.

Ph.d. Thesis, University of Rhode Island

WEISEL C.P., DUCE R.A., FASCHING J.L. (1984)

Determination of Al, Pb and V in North Atlantic seawater after coprecipitation with ferric hydroxide.

Anal. Chem., 56, 1050-1052

WEISS H.V., GUTTMAN M.A., KORKISCH J., STEFFAN I. (1977)

Comparison of methods for the determination of V in seawater.

Talanta, 24, 509-511

ZOLLER W.H., GLADNEY E.S., DUCE R.A. (1974)

Atmospheric concentr. and sources of trace metals at the South Pole.

Science, 183, 198-200

CHAPITRE II

LE VANADIUM DANS UNE MATRICE SALINE :

MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE

Des résultats analytiques fiables sur les concentrations des éléments traces, dans les différentes phases soluble et particulaire, sont indispensables dans une première étape, pour établir leur distribution dans l'espace, tenter d'expliquer leur évolution géochimique dans le temps, ainsi que pour estimer les apports anthropiques au milieu naturel et prévoir leur impact. L'analyse des métaux traces dans la phase dissoute est particulièrement délicate. (Le terme dissous désignant la fraction d'un élément qui traverse un filtre de porosité 0,45 µm). Pour l'essentiel, les difficultés d'analyse des métaux traces dissous dans les eaux marines proviennent, d'une part de la faiblesse des concentrations dans le milieu (de l'ordre de 10^{-9} mole/kg), et d'autre part, de la présence d'une importante matrice saline, source d'interférences dans les techniques spectroscopiques en particulier. Ces difficultés se trouvent exacerbées dans les eaux océaniques où les teneurs en métaux traces sont plus faibles que dans les eaux côtières.

La mise au point du dosage du vanadium dissous dans les eaux marines a déjà été le thème de plusieurs travaux. La plupart des techniques analytiques ont été utilisées mais aucune des méthodes préconisées ne fait référence ; quelles que soient ces dernières, l'analyse apparaît toujours délicate. La gamme de concentration se situerait entre 1 et 3 µg/kg (HUIZENGA, 1982 ; SHERREL, 1988).

La détermination du vanadium par voltampérométrie de redissolution cathodique , mise au point par VAN DER BERG (1984) présente l'avantage d'être suffisamment sensible pour autoriser l'analyse directe, sans pré-concentration des eaux de mer. Mais cet avantage n'est pourtant pas déterminant, car l'acquisition des résultats par cette technique, est le plus souvent lente (de dix minutes à une heure, étalonnages compris, par échantillon), ce qui peut dissuader l'opérateur de répéter ses mesures, et limiter donc les contrôles de fidélité. De plus, la présence de matière organique altérant considérablement la sensibilité de cette technique, une irradiation UV des échantillons est indispensable, conduisant ainsi à une augmentation du temps d'analyse. D'autre part, c'est une technique très difficile à maîtriser, requérant un très bon savoir-faire.

Aussi des méthodes intrinsèquement moins sensibles conservent à cet égard tout leur intérêt s'il est possible de les coupler à une pré-concentration rapide ou automatisable .

Toutes les autres méthodes applicables à l'heure actuelle nécessitent une étape préalable de pré-concentration qui est soit une co-précipitation avec l'hydroxyde ferrique (WEISEL, 1988) ou le complexe cobalt-A.P.D.C (BOYLE, 1977; COLLIER, 1984), soit une adsorption sur charbon actif (MIDDELBURG,1988), soit encore une fixation sur résine Chelex (GREENBERG, 1982) ou Dowex (WEISS, 1977) après complexation du vanadium. Dans une seconde étape, l'analyse de l'élément est effectuée par activation neutronique (GREENBERG, 1983) par spectrométrie de fluorescence (PRANGE, 1985) ou d'émission atomique (CHU, 1985) , ou plus généralement par absorption atomique à four graphique (JEANDEL, 1987; SHILLER, 1987).

Nous avons choisi pour notre part comme technique de pré-concentration le captage sur résine Chelex. Il est plus sélectif que la co-précipitation et fournit des blancs analytiques très faibles; plus simple et plus rapide que l'extraction par solvant il permet des facteurs de pré-concentration plus importants. De plus, en tant qu'agent chélateur puissant du vanadium, la Chelex 100 permet de rompre les complexes du vanadium pouvant pré-exister dans l'eau de mer (JONES, 1985).

Enfin le mode de conditionnement de l'échantillon sur la résine, de très faible volume, stable dans le temps, apporte une solution simple au transport et à la conservation des échantillons durant les campagnes de prélèvement. Cependant l'efficacité même de la fixation du vanadium sur la résine complique sa remise en solution pour l'analyse. GREENBERG et al. (1982 et 1983) observent en effet une faible reproductibilité des essais d'élution. Ils réalisent donc directement l'analyse par activation neutronique sur les échantillons solides de résine. Cette technique (A.N), très coûteuse et nécessitant l'accès à un réacteur nucléaire peut difficilement être vulgarisée et reste donc réservée à quelques laboratoires spécialisés (VANHOE,1989).

Nous avons contourné cette difficulté en remettant le vanadium en solution par une technique originale de destruction de la résine, l'analyse étant ensuite réalisée à l'aide d'une torche à plasma. Cette technique est moins sujette aux interférences que l'absorption atomique; de plus, sa capacité d'analyse multiélémentaire peut envisager de l'appliquer à d'autres métaux .

2.1. Méthodologie

Nous donnerons dans un premier temps le descriptif de la méthodologie adoptée, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse (Figure II-1). Nous justifierons ensuite les options retenues, et concluerons en précisant les performances de la méthode.

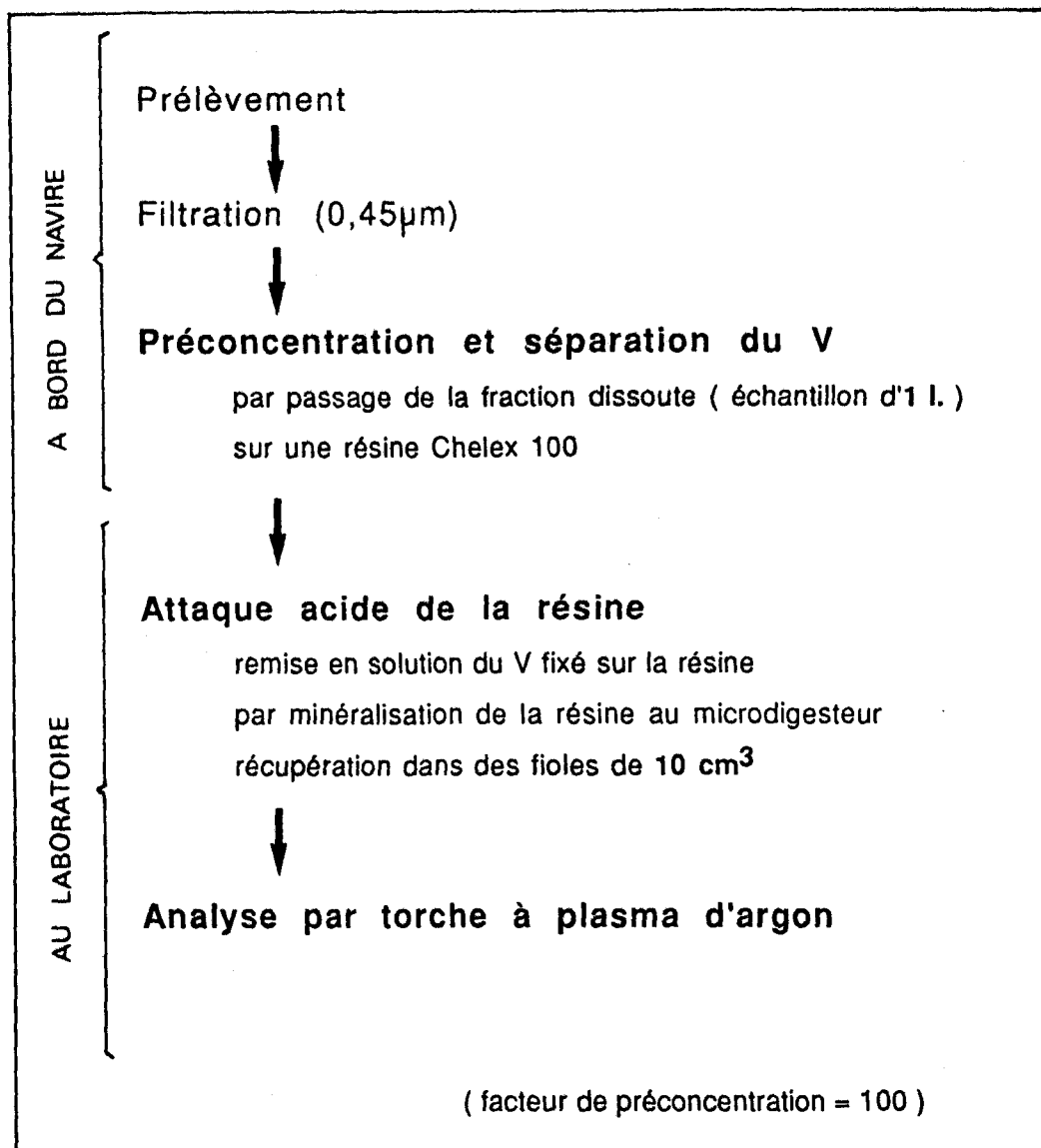


FIGURE II.1:
Les différentes étapes du dosage du vanadium dissous
dans les eaux marines

2.1.1. A BORD DU NAVIRE OCEANOGRAPHIQUE

Echantillonnage de l'eau

Les eaux sont prélevées: – en surface à l'aide d'une pompe volumétrique, dont le corps est en téflon afin de limiter les risques de contamination.

– en profondeur à l'aide de bouteille de type "Niskin" (capacité 5 et 8l).

Puis elles sont filtrées sur une membrane en nitrate de cellulose de porosité 0,45 μm , afin de séparer la phase dissoute de la phase particulaire.

Dans le cas des prélèvements de surface, les filtres sont directement placés en aval de la pompe, diminuant ainsi le temps de manipulation et le nombre de transvasements. Les eaux ainsi filtrées sont recueillies dans des flacons de polyéthylène et amenées à un pH compris entre 3 et 5 par ajout d' HNO_3 suprapur.

Préparation de la colonne

La résine Chelex 100 (100-200 mesh, sous forme sodium) est lavée dans un bain d' HNO_3 2,5M. Elle est ensuite chargée dans des colonnes décontaminées de polyéthylène de 6,5 mm de diamètre sur une hauteur de 20 mm environ par litre d'eau de mer traité. Puis l'excès d'acide est éliminé par un courant d'eau Milli-Q. Les colonnes sont ainsi prêtes à l'emploi. Elles peuvent être préparées longtemps à l'avance au laboratoire.

Pré-concentration et conditionnement des échantillons

Les échantillons d'eau de mer acidifiée sont ensuite chargés dans la colonne à un débit de 4 ml/min. Généralement le volume traité est de 1 l pour les eaux côtières, et parfois 2 l pour des échantillons d'eaux du large où les concentrations sont présumées plus faibles.

A l'issue de cette étape on se retrouve donc avec un échantillon sous forme solide, de faible volume, aisément transportable et archivable.

Le nombre de manipulations à bord étant limité et le passage de l'eau de mer sur les colonnes de résine s'effectuant en circuit fermé, les risques de contaminations sont minimisés.

D'un point de vue pratique, la simplicité du mode opératoire permet de réaliser la manipulation par tous les temps.

2.1.2. DE RETOUR AU LABORATOIRE, le vanadium est remis en solution afin d'être analysé par ICP.AES (Induction Coupled Plasma . Atomic Emission Spectrometry).

Attaque de la résine

L'efficacité même de la fixation du vanadium sur la résine compliquant son élution, nous remettons en solution le vanadium par la destruction de la résine. Après passage de l'eau de mer, la résine est récupérée dans un matras et attaquée au microdigesteur (microdigest 300 Prolabo). Le programme comporte 2 étapes (Tableau II-1) .

Elément : V	Réactifs	Quantité (ml)	Puissance (w)	Temps (min)
Première étape	H ₂ SO ₄	4	120	8
	d = 1,83		90	4
Seconde étape	H ₂ O ₂	2	210	2

TABLEAU II.1:

Programme de minéralisation de la résine et de remise en solution du vanadium

La première étape consiste à minéraliser la résine par l'acide sulfurique. Puis un ajout de H₂O₂ est effectué afin d'oxyder le C, avant de chercher à éliminer au cours de la seconde étape le maximum d'acide. Il est à noter que l'oxydant (H₂O₂) ne doit être introduit qu'une fois l'attaque acide terminée, sous peine de formation d'une mousse et risque de perte de l'analyte par entraînement de matière hors du matras.

Le V remis en solution par attaque de la résine, est ensuite récupéré dans des fioles de 10 cm³. Un standard interne de SC est ajouté pour compenser les effets des résidus d'H₂SO₄ .

Dosage à la torche

L'instrumentation et les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci dessous:

. spectromètre:	modèle 3510 , marque A.R.L
. nébuliseur:	Meinhard concentric glass nebulizer (type Tr-30-A3)
. générateur de HF:	27,12 MHZ
Paramètres du plasma:	
. puissance directe:	1200 W
. puissance réfléchie:	< 5 W
. débits d'Argon:	
-gaz refroidissant:	12 l.mn ⁻¹
-gaz plasmogène:	0,8 l.mn ⁻¹
-gaz transportant l'échantillon:	1l.mn ⁻¹
. prise d'échantillon:	environ 2 ml mn ⁻¹
. longueurs d'onde choisies pour le V:	311,071 nm
	pour le SC: 361,384 nm

2.2. Techniques utilisées, résultats et discussions.

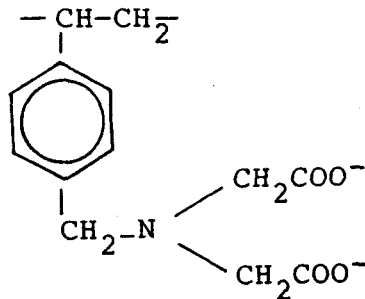
Le dosage du vanadium dissous dans l'eau de mer nécessite que 3 étapes du processus analytique soient parfaitement maîtrisées:

- I. L'étude des conditions de fixation du vanadium sur la résine.
- II . La recherche des meilleures conditions d'attaque de la résine.
- III. La mise au point de l'analyse par la torche à plasma et l'estimation de la précision du dosage.

2.2.1. L'étude des conditions de fixation du vanadium sur la résine

Description de la résine.

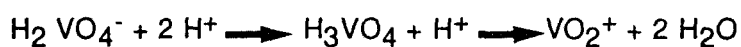
La Chelex 100 a très souvent été utilisée pour la préconcentration d'éléments traces tels que le Cu, le Ni, le Co, le Zn, le Pb, le Cd, le Mn, et le Hg. (CLANET, 1981; RASMUSSEN, 1981; KINGSTON, 1983). La résine possède comme squelette macromoléculaire un copolymère styrène divinyl benzène.



Les groupements fonctionnels sont des ions aminodiacétate dont le caractère basique confère à la résine un pouvoir échangeur cationique plus ou moins marqué selon le cation à des $\text{pH} < 4$. Pour des $\text{pH} > 4-5$, ces groupements chélatent fortement les ions métalliques de transition libres ou mêmes liés à la plupart des agents chélatants naturels existants dans l'eau de mer (KINGSTON et al., 1978).

Fixation du vanadium sur la résine.

D'après les données thermodynamiques (DELTOMBE et al., 1963 ; TURNER et al., 1981; SADIQ, 1988) et compte tenu des conditions redox et pH des eaux marines, le vanadium se trouverait au degré d'oxydation V, dont l'espèce prédominante serait l'anion H_2VO_4^- (chapitre I). En nous plaçant en milieu acide pour collecter le vanadium sur la résine, nous favorisons le déplacement d'équilibre d'hydrolyse vers la formation du cation VO_2^+



A $\text{pH} 3,5$ par exemple, 58 % du V(V) total dissous est un mélange des cations et anions VO_2^+ et H_2VO_4^- , alors que 42 % du V(V) est sous la forme non ionisée H_3VO_4 (SHIEH, 1988). Ce déplacement est accéléré par le fait que VO_2^+ est fortement complexé par la résine.

L'affinité du vanadium (V) pour la résine aminodiacétate se situerait, en absence d'autres substances complexantes, entre celle du Cu et du Pb divalents (constante de stabilité des complexes aminodiacétate $\log K_1=10,63$ et $7,45$ respectivement (HIZATA, 1986)) .

Les conditions opératoires de fixation sur la résine ont été fixées de façon empirique, car les facteurs proprement analytiques sont mal connus. Il est difficile de déterminer dans quelles parts interviennent les cinétiques des processus de chélation ou d'échanges d'ions et les constantes d'équilibre. Du fait des très faibles concentrations examinées et de la complexité de la matrice, les simulations sont loin de pouvoir représenter la réalité: les essais autres que ceux à partir d'eaux de mer ont été réalisés à partir de solutions synthétiques de vanadium de degré d'oxydation IV, en posant l'hypothèse qu'il n'existe pas de différence majeure entre le comportement du vanadium de degré IV et V vis-à-vis de la rétention au niveau de la Chelex (JONES et al,1985).

La méthode la plus souvent utilisée pour fixer les métaux sur la Chelex est celle préconisée par KINGSTON et al. En raison des métaux traces les plus faiblement chélatés , dont le Mn en particulier, le pH est fixé aux environs de 5 (GREENBERG, 1982 et 1983 ; JONES, 1982). Quelques travaux montrent que la rétention du vanadium sur la Chelex est quant à elle, peu influencée par le pH. JONES et al (1985) en mesurant les effets du pH dans la gamme de 3,3 à 6,5, sur la séparation d'éléments traces contenus dans des échantillons biologiques, observent que le vanadium est quantitativement retenu jusqu'à 5. Quant à Cheng (1985), il retrouve plus de 90 % du vanadium dans la gamme 2-8 , et propose pour une rétention totale, un pH = 3 (1987), à partir de pH 6, le recouvrement diminuerait, suite à la formation d'oxoanions.

Si le vanadium est facilement retenu sans trop de contraintes de pH, un autre avantage de la Chelex est de permettre l'élimination d'une grande partie de la matrice saline (Tableau II.2).

Elément	Concentrations des éléments (ppm)	
	dans l'eau de mer analysée	après concentration d'un facteur 100 sur la résine à pH = 5
V	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,15 +/- 0,01
Na	11000	20 +/- 5
K	380	< 0,5
Mg	1200	80 +/- 16
Ca	400	20 +/- 7

TABLEAU II.2:

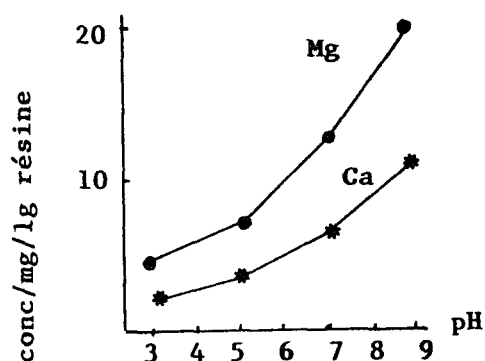
Résultats du dosage de quelques éléments , avant et après passage sur la Chelex

Si nous prenons l'exemple des cations les plus abondants dans l'eau de mer, comme les alcalins Na et K, et les alcalino-terreux Mg et Ca, et si leur concentration est mesurée après attaque de la résine, nous constatons que la Chelex ne fixe pratiquement pas les alcalins. Le K, comme signalé par les laboratoires Biorad (1981) ne montre pas d'affinité pour la résine. KINGSTON et al (1978) reportent un comportement similaire pour le Na. A pH 5, la Chelex laisse passer plus de 90 % des alcalino-terreux. Selon des essais réalisés par CHENG (1987), ce pourcentage diminue avec le pH (Figure II.2)

FIGURE II.2:

Dépendance des concentrations de Ca et de Mg dans 1 g de résine après préconcentration.

Les concentrations initiales de Ca et de Mg étant de 400 et de 1350 mg/l respectivement.



LUTTREL (1971) avait déjà signalé que l'efficacité de la chélation pour le Ca et le Mg augmente rapidement au-dessus de pH 5,8.

Compte tenu de ces remarques, nous avons choisi, pour le chargement de la colonne, de nous placer dans une gamme de pH compris entre 3 et 5. Dans ces conditions la résine, en limitant l'effet de matrice, permet de ne pas altérer la sensibilité de l'analyse. La longueur d'onde choisie à la torche, est libre d'interférence spectrale vis-à-vis de la matrice. Quant aux interférences physiques dues à une trop forte concentration de sels dissous et se traduisant par une diminution de l'intensité (suite à une modification des processus de nébulisation), elles peuvent être négligées pour une concentration totale inférieure ou égale à 200 mg/l.

La fixation du vanadium sur la Chelex 100 est réputée aisée (GREENBERG, 1983), ce qui autorise une grande vitesse de percolation (4 ml/min). Ainsi nous avons pu, avec la quantité de résine habituellement utilisée (800 mm³ de résine humide), retenir jusqu'à 0,2 mg de vanadium à partir d'un litre d'eau de mer dopé par VOSO₄. Nous avons cependant vérifié, en plaçant deux colonnes de résine en série, que, pour les pH choisis (3 < pH < 5) et dans la gamme de concentration attendue, (0,5 à 3 µg/kg), le vanadium était bien retenu quantitativement. En effet, l'analyse de la colonne placée en aval ne permet de déceler aucune trace de vanadium, ce dans les limites de sensibilité de notre méthode.

2.2.2. La recherche des meilleures conditions d'attaque de la résine

Le vanadium ne pouvant être quantitativement élué en milieu acide, nous avons choisi de solubiliser la résine en utilisant un microdigesteur.

Ce type de remise en solution est envisageable grâce au micro-onde, du fait de sa rapidité d'action, de sa reproductibilité, et des faibles risques de contamination (la verrerie ayant été traitée, les réactifs utilisés étant de qualité ultrapure et l'attaque ayant lieu en circuit fermé).

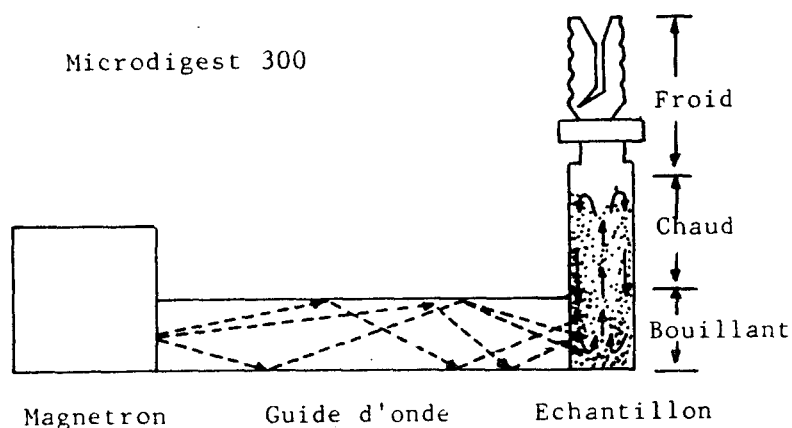
De nombreux essais étudiant l'influence des paramètres suivants :

- puissance appliquée au magnétron
- réactifs de minéralisation
- durée de la minéralisation

ont été réalisés afin d'optimiser la remise en solution. Le programme retenu a été donné dans la partie expérimentale.

SCHEMA DE PRINCIPE DU MICRO DIGESTEUR (GRILLO,1989)

Un magnétron génère un rayonnement micro-onde à une fréquence de 2450 MHz. Un guide d'ondes canalise et focalise ce rayonnement sur la cavité contenant l'échantillon. Un reflux est assuré au sommet du col du matras grâce à une circulation d'eau, permettant ainsi d'assurer un apport calorifique plus important à l'échantillon que sur une plaque chauffante, sans risque d'en perdre par projection.



Mécanisme possible d'action du microdigesteur:

L'application d'un rayonnement micro-onde à une fréquence de 2450 MHz permet d'accélérer non seulement le chauffage mais encore les cinétiques des réactions. Le mode d'action est identique à celui du chauffage par pertes diélectriques. L'onde électromagnétique, en affectant l'énergie de rotation des molécules polaires provoque un échauffement en profondeur dans toute la masse du produit. L'intense chauffage interne couplé avec les effets de polarisation différentielle favorise l'agitation des molécules et permet de rompre les couches de surface des échantillons, exposant ainsi de nouvelles surfaces à l'attaque acide. La dissolution des échantillons devient donc plus efficace du fait d'un meilleur contact entre les acides et l'échantillon (NADKARNI, 1984; FISCHER, 1986).

2.2.3. La mise au point de l'analyse par torche à plasma et l'estimation de la précision du dosage

2.2.3.a. PRESENTATION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE

Le spectromètre utilisé est un appareil de marque A.R.L. modèle 3510. Il est constitué :

- d'un système d'introduction d'échantillons liquides : nébulisateur pneumatique Meinhard associé à une chambre de nébulisation à bille.
- d'une source d'excitation: torche à plasma d'argon alimentée par un générateur de hautes fréquences (27,12 MHZ)
- d'un système analyseur: monochromateur comportant un réseau de diffusion de 2400 traits/mm et une largeur de bande de 0,013 nm.
- d'un détecteur: photomultiplicateur
- d'un système de commande: ordinateur IBM P.C.

1) Système d'introduction des échantillons

se fait en utilisant le système de Venturi. Le gaz traverse un orifice étroit (capillaire du nébuliseur) à la sortie duquel il acquiert une très grande vitesse, il en résulte, en cet endroit, une diminution importante de pression. Si à l'extrémité est placé un tube plongeant dans la solution, celle-ci est aspirée à débit constant et se fractionne dans le jet gazeux en gouttelettes de diamètre variable.

Le jet chargé de gouttelettes traverse un récipient (chambre de vaporisation) sur les parois duquel se déposent les plus grosses (qui sont évacuées par le drain) Seules les plus fines sont introduites dans le plasma.

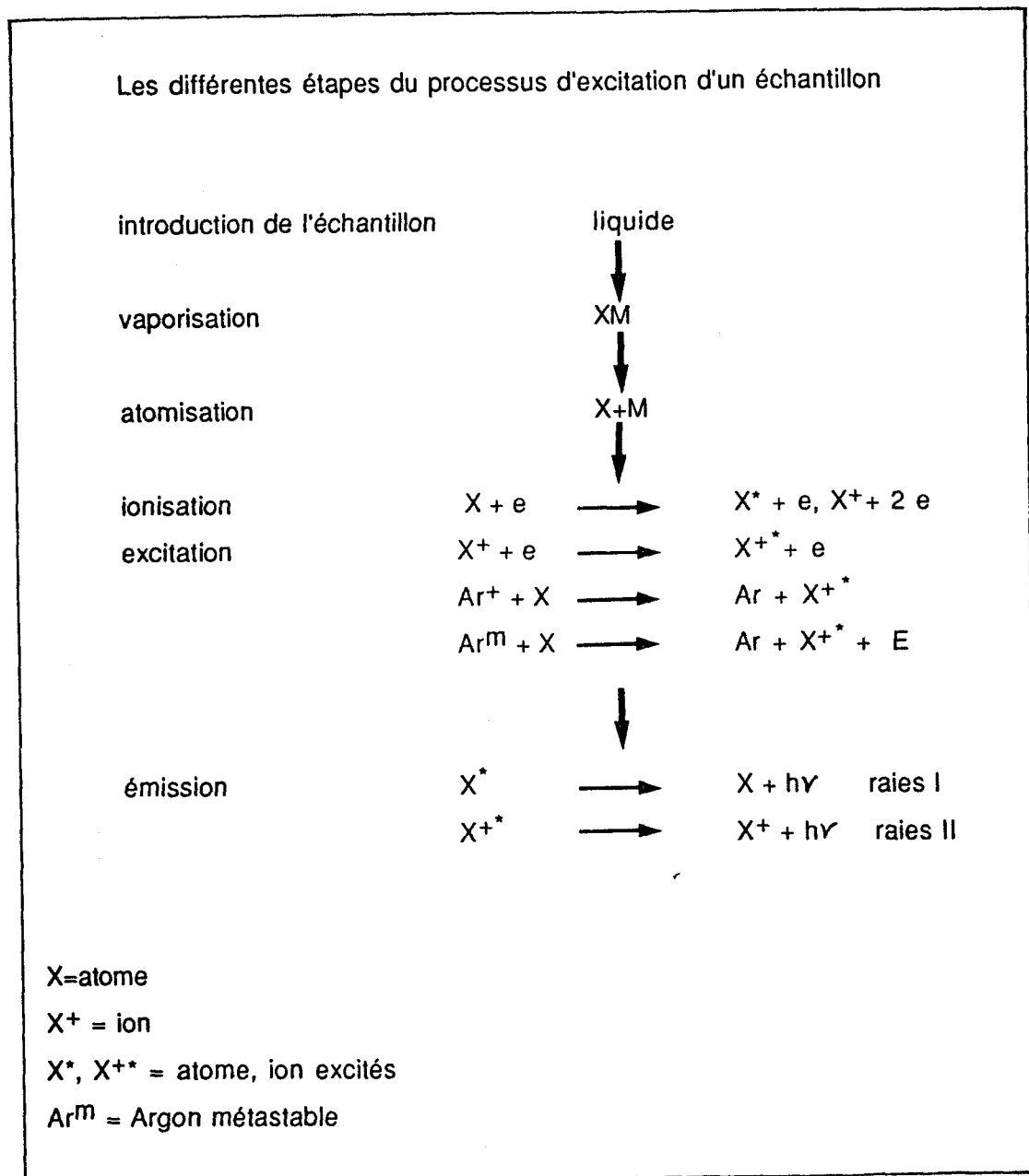
2) Source d'excitation

Un tube de quartz, parcouru par un flux d'argon, est placé à l'intérieur d'une bobine d'induction. Quand un courant haute fréquence, produit par le générateur, traverse la bobine, il y a formation de champs magnétiques oscillants. Une bobine de Tesla amorce le plasma en ionisant partiellement le gaz. Les électrons résultant, soumis aux forces des champs magnétiques circulent selon l'axe du tube de quartz en décrivant des circuits annulaires. Des courants induits ou de Foucault sont ainsi créés. Cette circulation d'électrons, freinés par collision, provoque :

- un échauffement (joule ou ohmique) important, la température se situe entre 6000 et 10000 °K .

- une ionisation supplémentaire d'atomes de gaz assurant une autogénération du plasma .
 Quand les particules d'aérosol (échantillon liquide entraîné) pénètrent dans le plasma où règne une température élevée, elles se volatilisent, se dissocient en vapeurs d'atomes et d'ions excités .

Le retour à l'état fondamental des atomes ou ions excités s'accompagne de l'émission de radiations caractéristiques de l'élément dont l'intensité pourra être reliée à la concentration de cet élément.



3) Système analyseur

Le monochromateur sélectionne la longueur d'onde d'analyse. La lumière émise passant à travers la fente d'entrée du monochromateur est diffractée par le réseau. La largeur de bande sur laquelle les intensités d'émission sont mesurées par le photomultiplicateur est de 0,013 nm .

Le réseau bouge par incrément ou pas de 0.0028 nm à travers le spectre, afin que les différentes parties du spectre puissent franchir la fente de sortie consécutivement .

le réseau s'arrête à chaque pas pendant un temps d'intégration défini (0,5 à 1s) . Le nombre de pas balayés de chaque côté du pic d'émission varie en fonction du stade atteint dans la séquence d'analyse. (En premier, le balayage peut vérifier 25 pas ou plus de chaque côté de la position du pic recherché. Mais une fois, le pic trouvé, sa position est enregistrée par l'ordinateur et des balayages plus fins peuvent être faits) .

4) Détecteur

Le photomultiplicateur (PMT) collecte la lumière passant à travers la fente de sortie du monochromateur, à chaque pas . Le PMT convertit la lumière des photons en électrons qui chargent une capacité . La capacité est déchargée à la fin du temps d'intégration. Le signal de décharge est converti en nombre de coups proportionnel à la force du signal reçu par le PMT .

5) Système de commande

Le nombre de coups généré par l'émission est converti par l'ordinateur en concentration. L'ordinateur contrôle en permanence les instruments de mesure et permet la liaison entre l'opérateur et l'appareil .

2.2.3.b. APPLICATION

1) Choix de la longueur d'onde

Parmi les 13 longueurs d'onde disponibles pour le vanadium (Tableau II.3), nous avons testé les 4 premières offrant le maximum de sensibilité et la plus faible limite de détection.

longueur d'onde nm	sensibilité	limite de détection µg/l
309,311	220000	3,3
310,230	170000	4,3
292,402	140000	5,0
311,071	150000	6,7
289,332	79000	6,7
268,796	62000	6,7
311,838	120000	8,0
312,528	85000	10,0
327,612	43000	10,0
292,464	96000	11,0
270,094	39000	11,0
294,457	62000	12,0

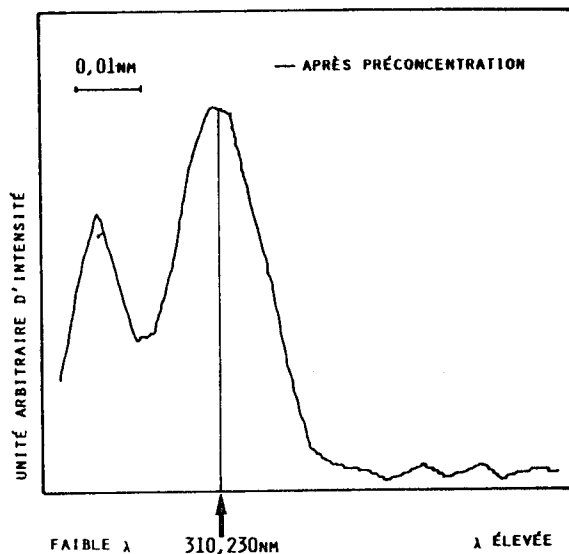
TABLEAU II.3

Raies d'émission disponibles pour le vanadium en spectrophotométrie d'émission par plasma, d'après BOUMANS (1984)

La sensibilité est exprimée en intensité/unité de concentration

La limite de détection est égale à deux fois la variation du bruit de fond

La visualisation des spectres réalisés à partir de solutions préparées dans l'eau Milli-Q permet d'éliminer, dans un premier temps, la raie située à 310,230 nm, du fait d'interférence spectrale .



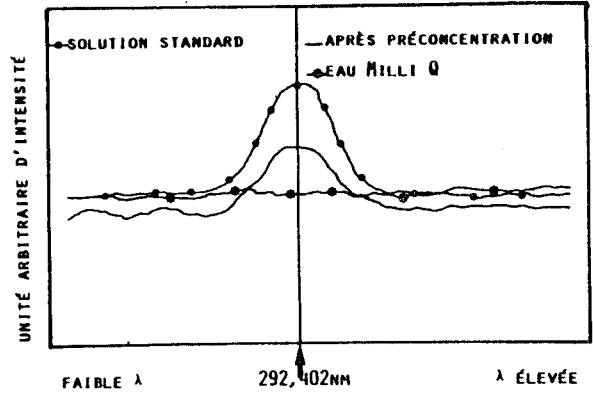
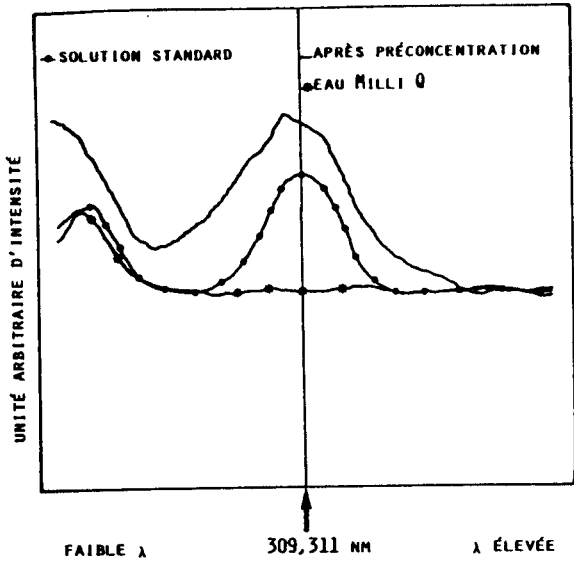


FIGURE II.3:

spectres d'émission du vanadium aux longueurs d'onde suivantes: 310,230; 309,311; 292,402 et 311,071nm.

-Les "solutions standards" sont préparées à partir de $VOSO_4$ et d'eau Milli-Q.

-Les solutions "après préconcentration" sont le résultat du passage d'une eau de mer.

Les 2 types de solution ont la même concentration en vanadium.

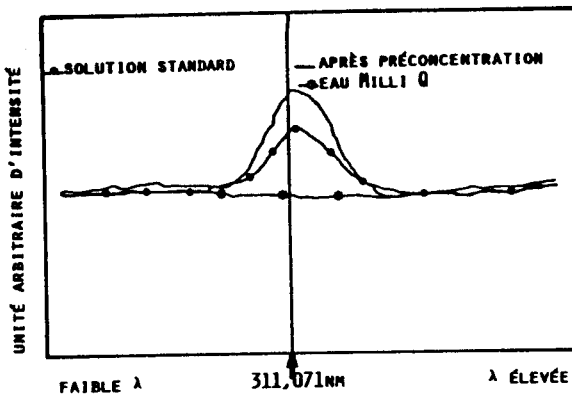
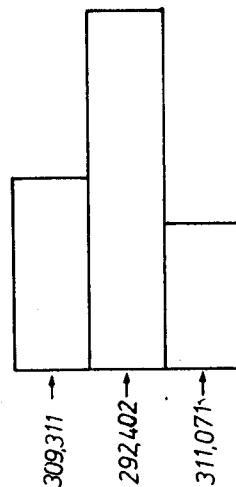


FIGURE II.4: détermination expérimentales des limites de détection.



Puis compte tenu de tous les essais de mise au point avec nos solutions, nous avons opté pour celle située à 311,071 nm, la plus précise dans nos conditions expérimentales.

2) calibration

Compte tenu de l'ordre de grandeur attendu pour les concentrations en vanadium dissous dans les eaux côtières du littoral Nord-Pas de Calais, d'une part et du facteur de préconcentration espéré d'autre part, la mise au point du dosage par la torche à plasma a été envisagée dans la gamme 0 à 500 µg/kg. Le tableau (II.4) et la figure (II.5), relatifs à une calibration faite à partir de solutions standards de $VOSO_4$ dans de l'eau ultra pure, montrent qu'existe, dans des conditions opératoires décrites précédemment et pour la gamme choisie, une bonne linéarité entre l'intensité observée et la concentration effectuée. Les résultats sont reproductibles dans une gamme de 2% au maximum dans le cas d'échantillons variés préparés dans l'eau Milli-Q.

Résultats pour le V à 311,071 nm

intensité la plus faible : 0,0001		intensité la plus élevée : 0,0364			
courbe d'ordre 1					
ordonnée à l'origine : -0,00126		pente : 13,809			
Standard	Intensité	Conc.	Calc. Conc.	Conc. Erreur	% Erreur
1	0.0001	0.000	0.000	0.000	
2	0.0038	0.050	0.050	0.000	
3	0.0073	0.100	0.100	0.000	0.12
4	0.0110	0.150	0.151	0.001	0.72
5	0.0145	0.200	0.199	-0.001	-0.48
6	0.0184	0.250	0.252	0.002	0.88
7	0.0220	0.300	0.303	0.003	0.84
8	0.0284	0.400	0.391	-0.009	-2.33
9	0.0364	0.500	0.502	0.002	0.34
Le coefficient de variation est de 1,055%					

TABLEAU II.4

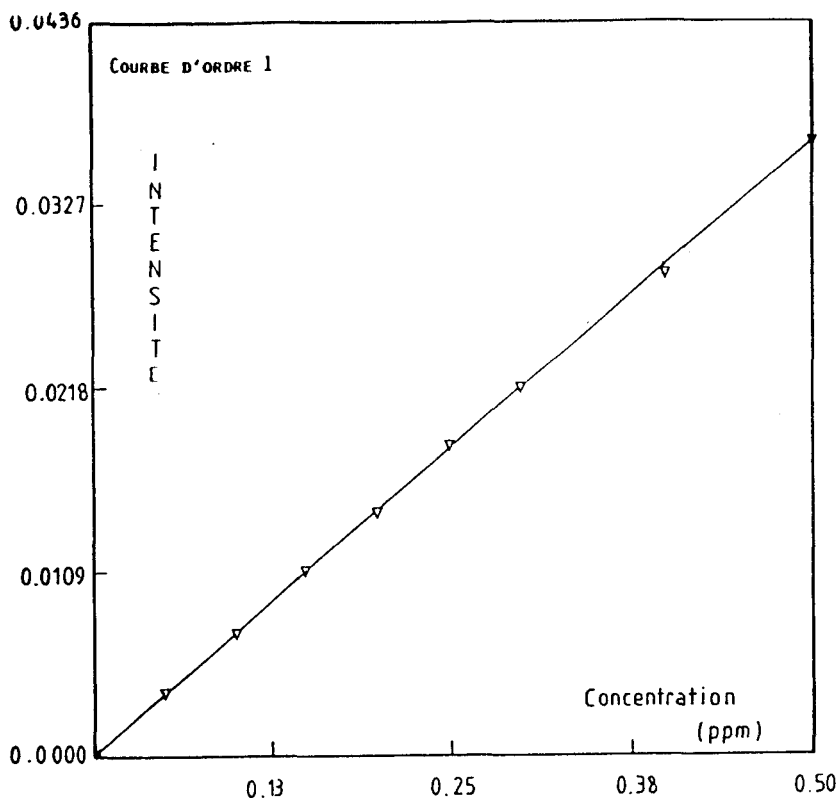


FIGURE II.5: courbe de calibration

Par contre cette reproductibilité n'est plus du tout assurée si des ajouts identiques sont effectués dans des solutions provenant de différentes attaques d'échantillons de résine Chelex vierge. Les valeurs trouvées sont alors toujours inférieures aux valeurs attendues.

Nous avons supposé que cette perte de sensibilité était liée à la présence de l'acide sulfurique nécessaire à l'attaque de la résine. Compte tenu des variations importantes de propriétés physiques de la solution en fonction de la concentration en acide se pose le problème de nébulisation. Sur la figure (II.6) nous avons représenté la viscosité de la solution H_2SO_4/H_2O en fonction de la concentration en acide.

NB cc $H_2SO_4/10cc$

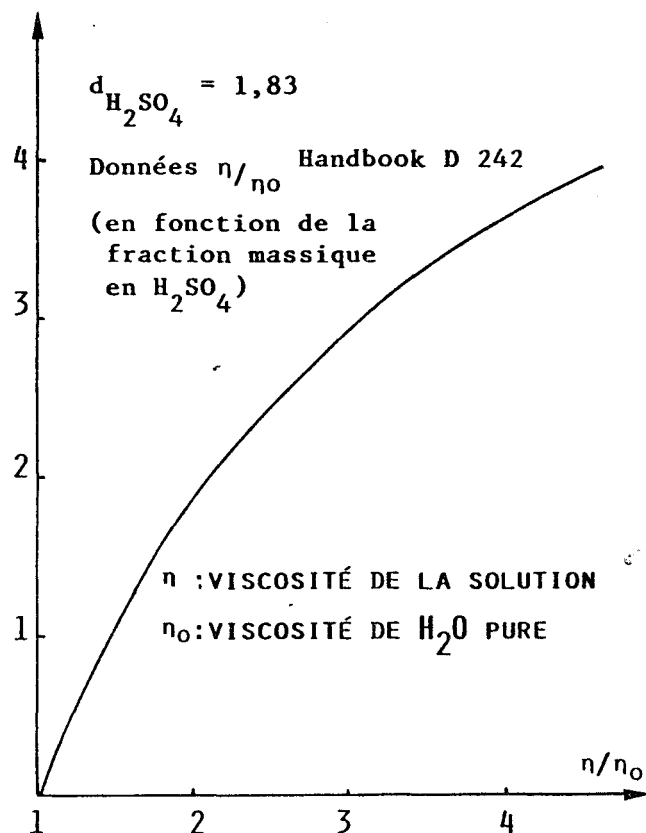


FIGURE II.6: viscosité=f(H_2SO_4)

La première conséquence est une variation de la quantité de liquide aspirée Q_1 . En effet cette quantité est égale à : $Q_1 = \pi r^4 p / 8L\eta$

r = rayon du capillaire

L = longueur capillaire

p = pression différentielle

η = viscosité

Une pompe péristaltique, en apportant la solution d'une manière constante, permet de corriger le rôle de la viscosité dans l'aspiration mais toutefois ne joue pas de rôle sur la formation des gouttes.

Pour une acidité croissante, la viscosité dynamique de la solution augmente, provoquant un accroissement du diamètre moyen des gouttes de l'aérosol (TRASSY, 1983). Or, plus les gouttes sont grosses, plus le risque de perdre ces particules dans la chambre de nébulisation lors de l'entraînement de l'aérosol vers le plasma est grand et donc le signal émis affaibli. BERMAN (1980) suggère aussi pour justifier ces valeurs trouvées par défaut, qu'un aérosol plus acide sera plus difficilement désolvaté, provoquant un refroidissement de la zone centrale du plasma.

3) Choix du standard interne

Nous avons effectivement mis en évidence (Figure II.7) l'affaiblissement du signal reçu lorsqu'on accroît progressivement la molarité en H_2SO_4 d'une solution contenant initialement 0,15 mg/kg de V.

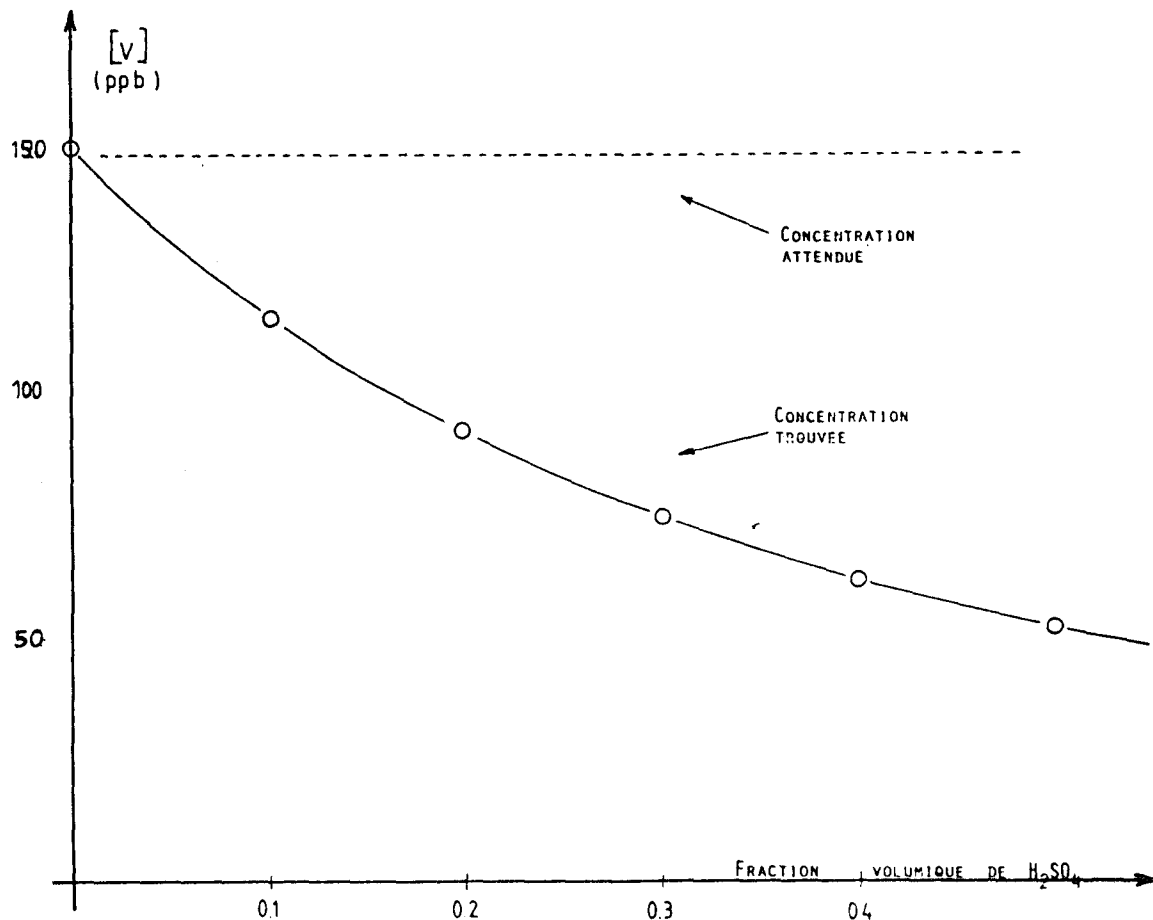


FIGURE II.7: concentration apparente du vanadium en fonction de la molarité en H_2SO_4

Or les conditions dans lesquelles la résine est détruite en milieu acide ne nous permettent pas, même si tous les paramètres opératoires ont été rigoureusement respectés, de garantir l'acidité de la solution finale avant l'analyse. Nous avons donc été amenés à utiliser un standard interne. Pour cela, il nous fallait choisir un élément tel que l'atténuation du signal d'émission en fonction de l'acidité varie proportionnellement à celle observée pour le vanadium. De plus la concentration de l'élément standard choisi doit être constante lors de chaque dosage et donc non influencée par les teneurs initiales de cet élément dans chaque échantillon. Il faut donc que la quantité contenue initialement soit négligeable devant celle introduite. Nous avons choisi des éléments proches du vanadium dans la classification, c'est à dire susceptibles d'avoir des potentiels d'ionisation voisins (ODEGARD, 1981). La figure (II.8) montre que, pour une concentration de l'élément standard de 10 mg/kg, le scandium (présent dans l'eau de mer à moins de 10^{-6} mgkg⁻¹) (RILEY, 1984) convient mieux que l'yttrium et permet d'obtenir un excellent taux de recouvrement du vanadium.

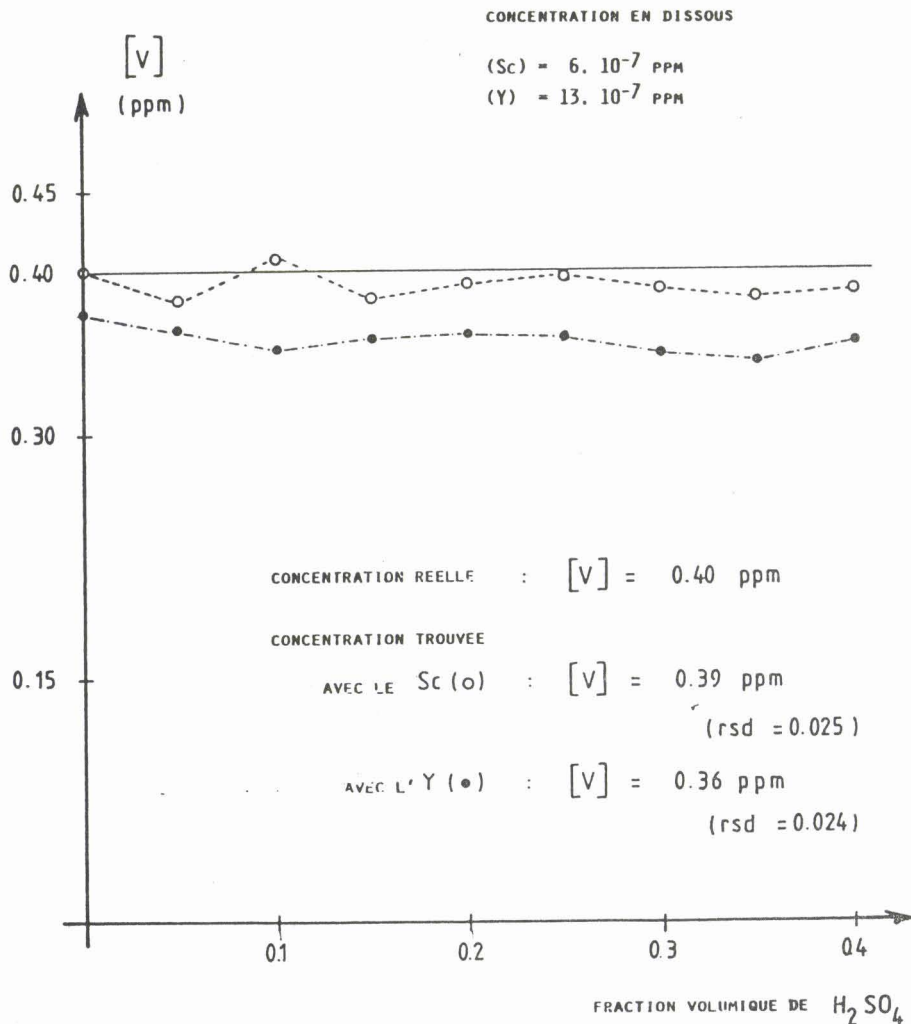


FIGURE II.8: correction du signal par ajout d'un standard interne

4) Reproductibilité

La reproductibilité de cette méthode a été testée sur plusieurs échantillons, obtenus après passage de deux eaux de mer différentes, sur résine. Pour chacune d'elles, quatre percolations sont faites, soit une de deux litres et trois de un litre. Nous reportons, tableau (II.4), les concentrations trouvées après préconcentrations. Nous observons que, d'une part, dans chaque série, les résultats restent cohérents (les déviations standards relatives sont de 3,9% et 1,5%) et témoignent donc d'une bonne reproductibilité et que, d'autre part, des percolations de 1l ou de 2l peuvent être indifféremment utilisées .

Volume l	echantillon 1 (ppb)	echantillon 2 (ppb)
2	3,07	2,62
1	3,10	2,58
1	3,03	2,58
1	2,80	2,61
moyenne	3,00	2,61
écart-type	0,12	0,04

TABLEAU II.5: Essais de reproductibilité: des échantillons de deux eaux de mer différentes(littoral Nord-Pas de Calais) de 5 l. sont répartis en 3 x 1 l. et 1 x 2 l. puis analysés.

5) Limite de détection, blancs, recouvrement, justesse.

Nous avons aussi recherché la limite de détection, concentration de l'analyte telle que le signal reçu soit égal à 2 fois la variation du bruit de fond . (Bien qu'elle soit tributaire des conditions opératoires, elle est généralement voisine de 4 µg/kg). Enfin 40 µg/kg apparaît être la plus faible concentration mesurable c'est à dire telle qu'une précision supérieure à 10% puisse être garantie pour l'ensemble du dosage . Avec un facteur de préconcentration de 200, nous pouvons donc atteindre des concentrations de 0,2 µg/kg dans l'eau de mer.

Les blancs subissent exactement le même protocole que les échantillons. Deux colonnes identiques étant placées en série, la deuxième correspond au blanc. Les concentrations sont en dessous des limites de détection, le scan ne permet pas de déceler de trace de vanadium.

Notre technique d'analyse a également été testée sur des eaux de mer, passées initialement sur résine pour éliminer le vanadium, puis dopées par des ajouts connus de cet élément. Le tableau (II.5) permet de constater le très bon recouvrement du vanadium introduit.

V ajouté (ppb)	0,00	1,70	1,70	1,70	1,70
V trouvé (ppb)	<0,20	1,70	1,69	1,72	1,80
moyenne et écart-type: 1,73 +/- 0,04 (ppb)					

TABLEAU II.6: Essais de recouvrement: des échantillons d'eau de mer débarassés du vanadium, par passage sur résine, ont été dopés par des quantités connues de vanadium

Enfin, la justesse de notre méthode a pu être vérifiée, grâce à une intercomparaison avec le laboratoire de Physique et de Chimie de l'Hydrosphère, où JEANDEL et al. (1987) utilisent une technique différente, (préconcentration par co-précipitation avec l'hydroxyde ferrique et analyse par G.F.A.A.S). Les résultats ci-contre (Tableau II.6), relatifs à un échantillon prélevé en mer Méditerranée, sont en parfaite concordance .

échantillon	profondeur	origine	V (nmol/kg)
GY - W	300 m	Méditerranée	30,0 +/- 2,1 (UM 39 , CNES/GAGS Toulouse)
			29,4 +/- 2,1 (Chimie Analytique et Marine, Lille)

TABLEAU II.7

Intercomparaison des résultats de dosage du vanadium dans l'eau de mer
(Chelex + I.C.P-A.E.S ; coprécipitation avec l'hydroxyde ferrique + G.F.A.A.S)

Conclusion

La préconcentration sur résine Chelex suivie d'une analyse par torche à plasma, nous permet de doser le vanadium dissous dans l'eau de mer: la précision est de 7% pour un échantillon contenant 1 ppb de vanadium, les plus faibles quantités mesurables (S.R.D < 10 %) sont de 0,2 ppb.

Mise à part le fait que comparativement aux autres types de sources spectroscopiques (flamme, étincelle, four ...) les plasmas HF sont réputés connaître des phénomènes d'interférences à un niveau beaucoup plus faible, un de leurs atouts majeurs reste leur capacité d'analyse multiélémentaire. Profitant de cet avantage, notre méthode de dosage peut être étendue à d'autres métaux traces, comme le Ti et le Mo. En effet, plusieurs travaux (JONES, 1985; CHENG,1987) signalent, pour ces éléments un comportement vis-à-vis de la Chelex 100 identique au V, aux mêmes pH. De plus, pour ces métaux traces, les concentrations attendues et les sensibilités qu'il est possible d'atteindre à la torche à plasma, sont du même ordre de grandeur que pour le vanadium: les concentrations moyennes respectives du Ti et du Mo sont en eaux marines (MARTIN 1979) de 1 ppb et 10 ppb (1,8 ppb pour le V). Les limites de détection à la torche pour les raies les plus sensibles sont de 2,5 et 5,3 ppb (4 ppb pour le V) d'après les tables de BOUMANS (1984). Avec un facteur de préconcentration identique, l'analyse séquencée de trois éléments peut être envisagée.

BIBLIOGRAPHIE

BERMAN S.S., Mc LARREN J.W., WILLIE S.N. (1980). Simultaneous determination of five trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization.

Anal. Chem., 52, 488-492

BIORAD LABORATORIES product Bulletin 2020, Richmond, CA (1981)

BOUMANS Line coincidence tables for ICP AES second edition (1984)

BOYLE E.A., EDMOND J.M. (1977). Determination of copper, nickel and cadmium in seawater by APDC chelate coprecipitation and flameless atomic absorption spectrometry.

Anal. Chim. Acta, 91, 189-197

CHENG C.J., AKAGI T., HARAGUCHI H. (1985). Simultaneous multielement determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using chelating resin column preconcentration.

Bull. Chem. Soc. Jpn, 58, 3229-3234

CHENG C.J., AKAGI T., HARAGUCHI H. (1987). Simultaneous multielement analysis for trace metals in seawater by inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry after batch preconcentration on a chelating resin.

Analytica Chimica Acta, 198, 173-181

CLANET F., DELONCLE R., POPOFF G. (1981). Capteur de résine chélatante pour le prélèvement, la préconcentration et la détermination de métaux-traces toxiques (Zn, Cd, Hg, Pb) dans les eaux.

Water Research, 15, 591-598

COLLIER A.W. (1984). Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific ocean.

Nature, 309, 441-444

DELTOMBE E., DEZOUBON N., POURBAIX M. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques.

Gauthier VILLARD, Paris, 234-245

FISCHER L.B. (1986). Microwave dissolution of geologic material application to isotope dilution analysis.

Anal. Chem., 58, 261-263

GREENBERG R.R., KINGSTON H.M. (1982). Simultaneous determination of twelve trace elements in estuarine and sea water using pre-irradiation chromatography.

J. Radioanal. Chem., 71, 147-167

GREENBERG R.R., KINGSTON H.M. (1983). Trace element analysis of natural water samples by neutron activation analysis with chelating resin.

Anal. Chem., 55, 1160-1165

GRILLO A.C. (1989). Microwave digestion by means of a focused open-vessel system.

Spectroscopy International, 7, 16-21

HIZATA S., UMEZAKI Y., IKEDA M. (1986). Determination of chromium III, titanium, vanadium, iron III and aluminium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with an on-line preconcentration ion-exchange column.

Anal. Chem., 58, 2602-2606

HUIZENGA D.L., KESTER D.R. (1982). The distribution of vanadium in the North Western Atlantic ocean.

Eos., 63, 990

JEANDEL C., CAISSO M., MINSTER J.F. (1987). Vanadium behaviour in the global ocean and in the Mediterranean sea.

Mar. Chem., 21, 51-74

JONES J.W., O'HAVER T.C. (1985). Effects of pH digestion conditions on Chelex 100 separation of trace elements from tissue digests prior to ICP-AES determination.

Spectrochimica Acta, 40b, 263-277

KINGSTON H.M., GREENBERG R.R. (1983). Trace element analysis of natural water samples by neutron activation analysis with chelating resin. Anal. Chem., 1160-1165

KINGSTON H.M., BARNES I.L., BRADY T.J., RAINS T.C. (1978). Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 50, 2064-2070

LUTTREL G.H., MORE C., KENNER C.T. (1971). Effect of pH and ionic strength on ion exchange and chelating properties of an iminodiacetate ion exchange resin with alkaline earth ions. Anal. Chem., 43, 1370-1375

MARTIN J.M., MEYBECK M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Mar. Chem., 7, 173-206

MIDDELBURH J.J., HOEDE D., VAN DER SLOOT H.A., VAN DER WEIJDEN C.H., WIJKSTRA J. (1988). Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2871-2878

NADKARNI R.A. (1984). Applications of microwave oven sample dissolution in analysis. Anal. Chem., 56, 2233-2237

NIMMO M., VAN DEN BERG C.M.G., BROWN J. (1989). The chemical speciation of dissolved nickel, copper, vanadium and iron in Liverpool bay, Irish sea. Estuarine Coastal and Shelf Science, 29, 57-74

ODEGARD M.J. (1981). The use of inductively coupled argon plasma (ICAP) atomic emission spectroscopy in the analysis of stream sediments. Journal of Geochim. Exploration, 14, 119-130

PRANGE A., KREMLING K. (1985). Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic sea waters. Mar. Chem., 16, 259-274

RILEY J.P., CHESTER R. (1983). "Chemical Oceanography" Academic Press: New York, Vol. 8

SADIQ M. (1988). Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment.
Mar. Chem., 23, 87-96

SHERREL R.M., BOYLE E.A. (1988). Zinc, chromium, vanadium and iron in the Mediterranean sea.
Deep-Sea Research, 8, 1319-1334

SHIEH C.S., DUEDALL I.W. (1988). Role of amorphous ferric oxyhydroxide in removal of anthropogenic vanadium from seawater.
Mar. Chem., 25, 121-139

SHILLER A.M., BOYLE E.A. (1987). Dissolved vanadium in rivers and estuaries.
Earth Planet. Sci. Lett., 86 214-224

TRASSY C., MERMET J.M. (1983) "Les applications analytiques des plasmas HF".
Technique et Documentation Lavoisier, Paris.

TURNER D.R., WHITFIELD M., DICKSON A.G. (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure.
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 855-881

VAN DEN BERG C.M.G., HUANG Z.Q. (1984). Direct electrochemical determination of dissolved vanadium in seawater by cathodic stripping voltammetry with the hanging mercury drop electrode.
Anal. Chem., 56, 2383-2386

VANHOE H., VANDECASTEELE C., VERSIECK J., DAMS R. (1989). Determination of iron, cobalt, copper, zinc, rubidium, molybdenum and cesium in human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry.
Anal. Chem., 61, 1851-1857

WEISEL C.P., DUCE R.A., FASCHING J.L. (1984). Determination of aluminium, lead and vanadium in North Atlantic seawater after coprecipitation with ferric hydroxide.

Anal. Chem., 56, 1050-1052

WEISS H.V., GUTTMAN M.A., KORRISCH J., STEFFAN I. (1977). Comparison of methods for determination of vanadium in seawater.

Talanta, 24, 509-511

CHAPITRE III

LE VANADIUM DANS LES EAUX COTIERES DE LA FLANDRE

Il était intéressant, une fois le dosage du vanadium dans l'eau de mer mis au point, d'étudier la qualité des eaux côtières de la Flandre maritime. En effet, la présence de l'usine TIOXIDE sur le littoral même (CALAIS) laissait supposer l'existence d'une source importante de vanadium pour le milieu marin. Cette usine utilise comme matière première un minerai concentré en TiO_2 -le slag- qui est le laitier provenant du traitement thermique de l'ilménite (titanate de fer).

Or ce minerai est riche en vanadium (entre 0,2 et 0,6 %) (PASCAL,1963); compte tenu de la capacité importante de l'usine (80000 T/an de TiO_2), on pouvait dès lors s'attendre avec le vanadium, comme avec le cortège d'éléments qui l'accompagne, à un impact non négligeable sur l'environnement local.

Afin de mieux l'estimer nous nous proposons, dans un premier temps, de définir l'hydrodynamisme côtier et de préciser les différents apports à la mer par voie directe ou diffuse liés aux activités anthropiques.

3.1. LES FACTEURS HYDRODYNAMIQUES

Les mouvements horizontaux des particules d'eau constituent les courants. Ils sont caractérisés par leur vitesse et leur direction et produits par des causes extrêmement diverses :

- * les uns, périodiques, d'origine purement astronomique, sont les courants de marée. Les termes de flot et de jusant désignent ces oscillations horizontales; le flot a pendant toute sa durée (sensiblement une demi-marée) une direction à peu près invariable (Est) opposée à celle qu'a le jusant. Il débute, sur le littoral de la Flandre peu après le mi-montant pour s'annuler un peu après le mi-perdant : c'est l'étalement de flot.

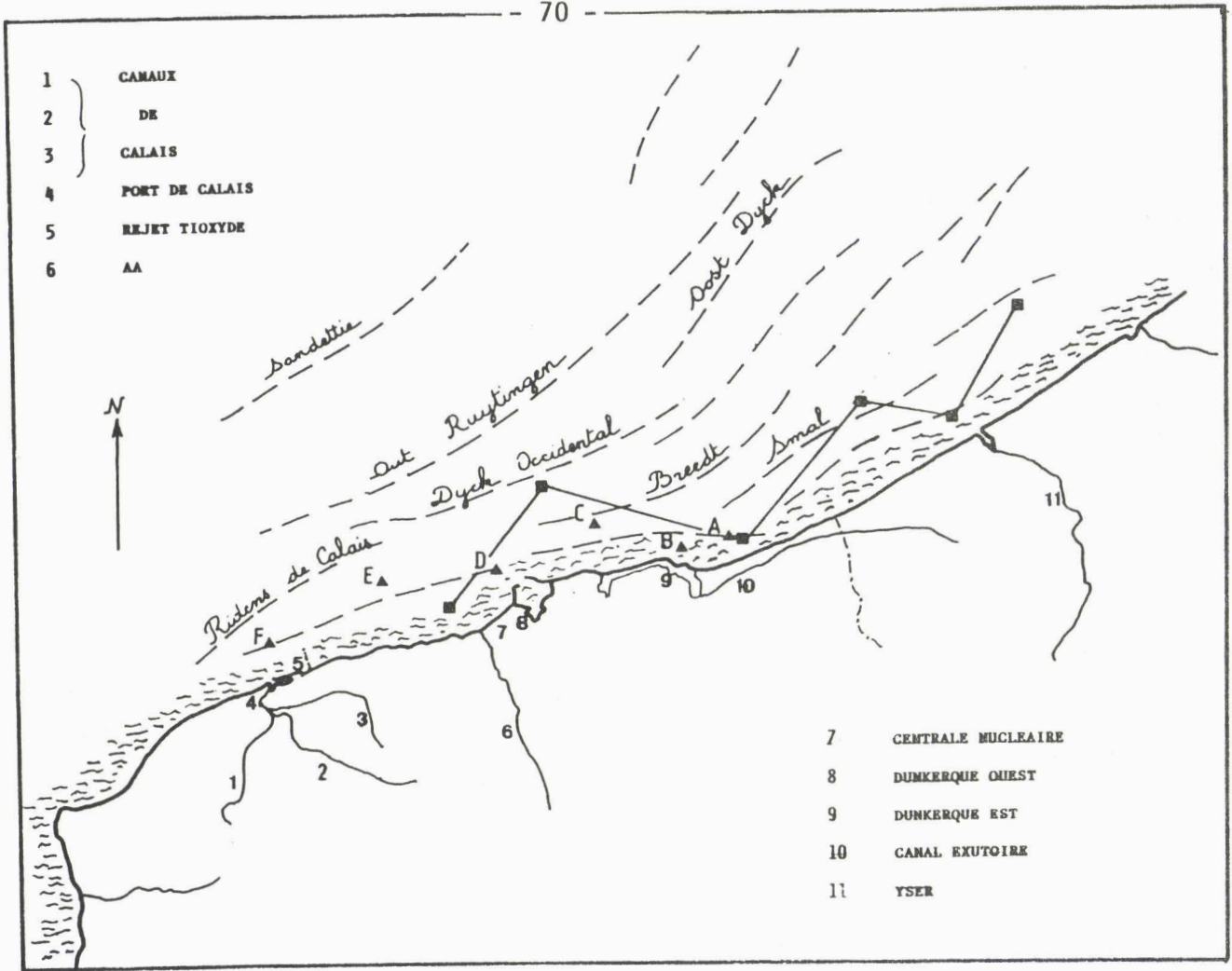


FIGURE III,1

Partie méridionale de la mer du Nord

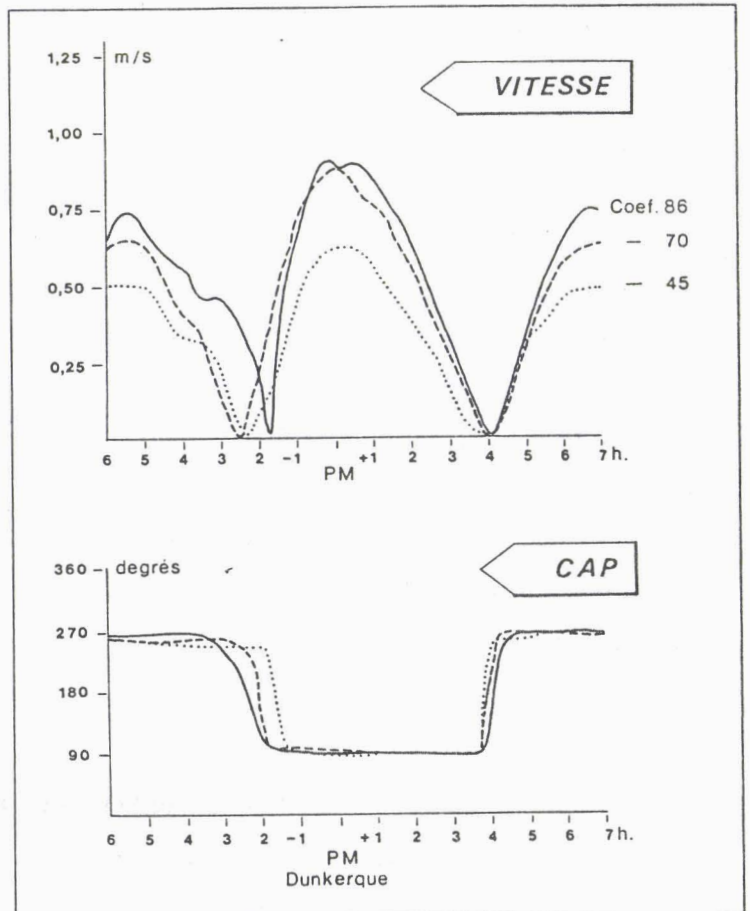


FIGURE III,2

Vitesse (m/s) et direction (degrés) des courants marins à 1 mille devant Dunkerque

* les autres, apériodiques, sont d'origine extérieure au milieu marin et dus essentiellement aux vents (courants de dérive). Pour les eaux côtières étudiées, peu profondes (< 20 m), la force de Coriolis induit un angle de 20 à 25 ° entre la direction du vent et celle du courant de dérive, cette dernière étant à droite de la première. Ces courants de dérive peuvent être particulièrement importants, le littoral de Flandre étant soumis principalement aux influences de l'Ouest ou du Sud-Ouest et à celles plus modestes issues du Nord ou du Nord-Est.

Le courant global, effectivement rencontré, sera donc la somme géométrique du courant de marée donné par les tables et du courant de dérive. Il en résulte qu'il arrive, notamment en morte-eau, que non seulement le flot ou le jusant ne puissent s'établir, mais encore que le courant global porte en surface (où sont généralement effectuées nos prises d'échantillon) dans la direction vers laquelle souffle le vent; une inversion de courant résiduel peut alors être obtenue. Nous verrons plus loin, dans ce chapitre, que ce phénomène a pu être observé lors de l'expérience DOS 10.

Enfin le courant global est influencé par la morphologie littorale. De nombreux bancs sableux existent en mer du Nord méridionale (Figure III, 1). Ils sont disposés près du littoral, en lanières (Dyck, Ratel, Ruytingen, Sandettie, puis les bancs Breedt, Smal et Hills plus à l'est) et protègent la côte des houles du large. Ils sont orientés ENE près de la côte, puis NNE lorsqu'on s'en éloigne (carte SHOM 6735).

En résumé, il apparaît que les courants, dans la zone étudiée, sont sensiblement alternatifs. Le flot qui porte à l'ENE dure un peu moins longtemps que le jusant, mais est plus fort. L'intensité de ces courants peut être très variable, et d'autant plus forte que les chenaux sont étroits. Les plus grandes vitesses de courant sont observées au Nord de Dunkerque où les bancs sont nombreux et serrés. Au large de Bray-Dunes à l'est, ou de Gravelines à l'ouest, ils sont inférieurs de près de 25% (S.H.M.,1950). Enfin les gradients de vitesse sont importants dès les renverses effectuées : une vitesse égale à 80% de la vitesse maximale est observée 1 heure après l'étale, ce qui rompt avec l'habituelle règle des sixièmes (Figure III,2). Afin de pouvoir estimer les déplacements des masses d'eau lors des campagnes TiOx - au large de Calais - ou DOS (entre Gravelines et Ostende) en l'absence de courant de dérive, nous donnons (Tableau III,1) les caractéristiques horaires des courants en différents points tel qu'il est possible de les obtenir au service hydrographique de la marine.

A				B			
POSITION		1 = 51° 04' 5 N.		1 = 51° 04' 0 N.			
GEOGRAPHIQUE:		L = 2° 25' 3 E.		L = 2° 21' 8 E.			
HEURES	DIRECTION:	VITESSES		DIRECTION:	VITESSES		
		V. E.	M. E.		V. E.	M. E.	
	degrés	noeuds	noeuds	degrés	noeuds	noeuds	
- 6	256	2,1	1,1	269	1,6	0,9	
- 5	253	1,9	1,0	271	1,8	1,0	
- 4	258	1,7	0,9	268	1,6	0,9	
- 3	257	1,3	0,7	268	1,2	0,6	
- 2		Reverse			Reverse		
- 1	84	2,1	1,1	91	1,7	0,9	
P.M.	82	2,5	1,3	82	2,0	1,1	
+ 1	76	2,2	1,1	90	1,6	0,9	
+ 2	75	1,6	0,8	89	1,1	0,6	
+ 3	73	1,0	0,5	89	0,6	0,3	
+ 4		Reverse			Reverse		
+ 5	262	2,1	1,1	277	0,5	0,3	
+ 6	259	2,2	1,1	276	1,3	0,7	

C				D			
POSITION		1 = 51° 05' N.		1 = 51° 03' N.			
GEOGRAPHIQUE:		L = 2° 15' E.		L = 2° 08' E.			
HEURES	DIRECTION:	VITESSES		DIRECTION:	VITESSES		
		V. E.	M. E.		V. E.	M. E.	
	degrés	noeuds	noeuds	degrés	noeuds	noeuds	
- 6	---	---	---	258	1,5	0,9	
- 5	---	---	---	254	1,6	1,0	
- 4	266	2,6	1,3	247	1,3	0,8	
- 3	272	2,1	1,1	242	0,8	0,3	
- 2	266	0,6	0,3		Reverse		
- 1	82	2,2	1,1	78	1,5	0,9	
P.M.	78	3,0	1,5	75	1,8	1,1	
+ 1	77	2,7	1,4	72	1,6	1,0	
+ 2	64	2,0	1,0	67	1,3	0,8	
+ 3	65	1,3	0,7	64	0,6	0,4	
+ 4	---	---	---		Reverse		
+ 5	---	---	---	258	1,0	0,5	
+ 6	---	---	---	260	1,4	0,9	

E				F			
POSITION		1 = 51° 02' 6 N.		1 = 50° 59' 8 N.			
GEOGRAPHIQUE:		L = 1° 59' 4 E.		L = 1° 51' 0 E.			
HEURES	DIRECTION:	VITESSES		DIRECTION:	VITESSES		
		V. E.	M. E.		V. E.	M. E.	
	degrés	noeuds	noeuds	degrés	noeuds	noeuds	
- 6	250	1,7	1,0	248	2,5	1,4	
- 5	250	2,0	1,2	247	2,9	1,6	
- 4	250	2,0	1,2	245	3,0	1,7	
- 3	240	1,9	1,0	249	1,9	1,0	
- 2	250	1,2	0,7	300	0,2	0,1	
- 1	70	1,0	0,5	65	2,8	1,5	
P.M.	69	2,4	1,3	62	3,0	1,7	
+ 1	70	2,1	1,2	60	2,3	1,3	
+ 2	60	1,6	0,9	67	1,3	0,7	
+ 3	71	1,0	0,5	55	0,4	0,2	
+ 4	65	0,5	0,3	230	0,2	0,1	
+ 5	250	0,4	0,2	248	1,2	0,6	
+ 6	250	1,4	0,8	248	2,2	1,2	

TABLEAU (III,1): Vitesses et directions des courants près des côtes

3.2. LES APPORTS A LA MER

Le milieu marin littoral est naturellement l'exutoire final des multiples résidus de toutes les activités. Une part des apports au milieu marin se fait par voie directe. Elle concerne :

- * les apports telluriques naturels (rivières, canaux) qui drainent eux-mêmes divers rejets d'eaux usées et les réseaux de wateringues.
- * les rejets directs d'égouts urbains ou industriels.
- * les déversements des résidus de dragages des ports et des canaux.

Une autre part des apports est d'origine atmosphérique. Qu'il s'agisse de retombées sèches d'aérosols ou bien de particules lessivées par les eaux pluviales, ces apports sont dominés par les conditions météorologiques et en particulier par les vents. Il en résulte pour le milieu marin une contamination très diffuse.

Enfin, une dernière partie provient de la mer elle-même et est liée à l'intense trafic maritime qui sévit au large des côtes. On peut cependant supposer que ce dernier apport est minime pour ce qui concerne les micropolluants métalliques.

Un récent rapport (IFREMER, 1989) dresse un inventaire complet des rejets à la mer sur le littoral. Plusieurs éléments y sont étudiés (Pb, Hg, Zn, Cu, Cd, Fe, Mn) et pour certains, des flux estimés. Cependant, aucune donnée relative au vanadium n'y est mentionnée, le suivi de cet élément sur notre littoral n'ayant jamais fait l'objet d'attentions particulières. Nous nous proposons donc, dans les paragraphes suivants :

- * de préciser les principaux apports directs, au moins en ce qui concerne Fe, Mn, Al que nous avons dosés en même temps que le vanadium dans la phase particulaire
- * de calculer l'apport en vanadium par le biais des retombées métalliques afin de le comparer à celui, présumé, de l'usine Tioxide.

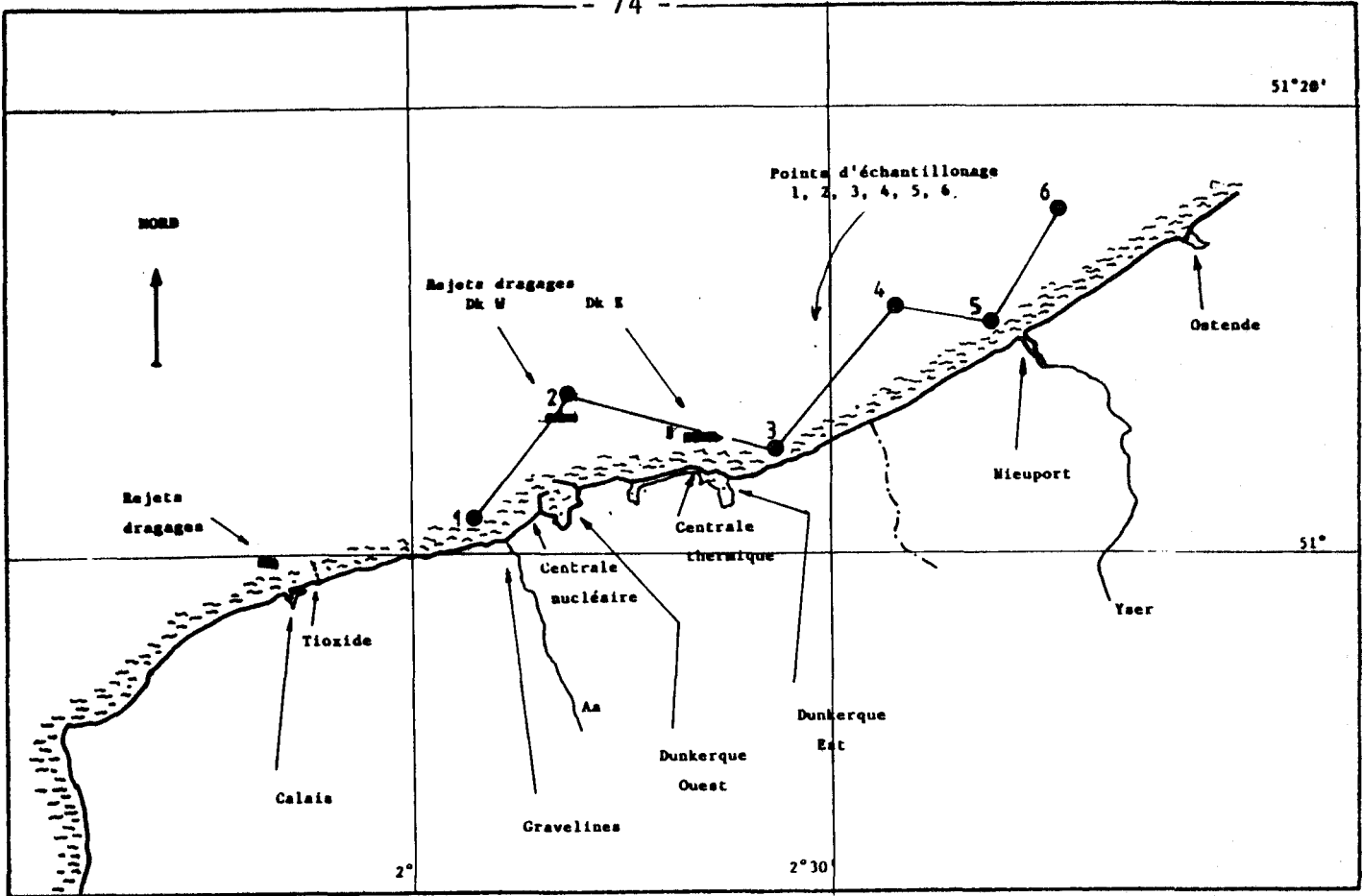


FIGURE III,3: Localisation des rejets de dragages

	Cr	Zn	Cu	Fe	Mn	Al*	V
Dunkerque Ouest (DKW)	0.16	0.45	0.06	48.5	1.24	108	----
Dunkerque Est (DKE)	0.08	0.27	0.035	25.1	0.58	51	----
Calais	0.01	0.25	0.008	2.5	0.05	7	----
Tonnes/jour							

Rejets totaux des clapages

Tableau III,2

* Le flux d'aluminium a été estimé à partir du fer d'après les valeurs de L'Hopitault (5)

3.2.1. Les apports directs

3.2.1.a. Apports par les produits de dragages portuaires

Les enceintes portuaires et les avant-ports sont des zones où l'hydrodynamisme et les échanges avec le milieu naturel sont réduits, voire nuls. Par suite la sédimentation y est très importante et le dragage indispensable pour contrôler en permanence l'envasement des fonds. A Dunkerque comme à Calais, différentes zones portuaires sont répertoriées selon leur capacité d'échange avec le milieu extérieur :

- les zones à échange constituées essentiellement par les avant-ports et les chenaux extérieurs.

- les zones confinées : essentiellement le bassin Carnot à Calais et le bassin à flot à Dunkerque Est, réceptacle en particulier des rejets de la centrale thermique EDF, de Sollac-Dunkerque et Sollac-Mardyck, de CDF-Total et de Norsolor, soit au total 1025 T/jour de MES dont 92 kg/j de fer et 20 de Mn.

- les zones intermédiaires (Bassin à marée à Dunkerque Est, avant-ports Est et Ouest à Calais).

Les sédiments dragués sont très variables d'une zone à l'autre. Ainsi les zones à échange participent pour une grande part dans le volume total immergé (73%) contrairement aux zones confinées (4%), ce qui suggère qu'une partie significative des sédiments, notamment dans le cas de Dunkerque Ouest, provient des eaux marines littorales très turbides. Par contre, les sédiments des zones confinées, caractérisés par des fractions fines importantes ($< 63 \mu\text{m}$) ayant une plus grande capacité à adsorber les micropolluants, apparaissent beaucoup plus contaminés.

Les sédiments dragués sont acheminés à quelques milles de la côte et déversés en mer dans des zones de clapage représentées sur la figure III,3. Les tonnages moyens annuels immergés, exprimés en matières sèches, sont de l'ordre de $0,5 \cdot 10^6$ T à Dunkerque Ouest et $0,15 \cdot 10^6$ T à Calais. Les flux des métaux mis ainsi en mouvement sur le littoral régional, évalués par OUDART (1986) et L'HOPITAULT (1983) sont reportés Tableau III,2.

3.2.1.b. Apports par les cours d'eau

Les estimations sont imprécises et ne prennent pas toujours en compte les variations de débit saisonnières ou épisodiques comme celles dues aux pluies qui peuvent remobiliser une pollution préalablement décantée. Cependant nous pouvons localiser les flux prédominants vers la mer en trois secteurs (IFREMER, 1989):

- dans la région de Dunkerque Est, le canal exutoire des waterings qui apporte beaucoup de matière organique (8200 T/an).

- l'Aa, à la fois rivière dans sa partie amont puis canal et collecteur d'effluents dans sa partie aval, constitue l'apport majeur dans le secteur de Gravelines (7000 T/an de MES) avec le rejet de la centrale thermonucléaire (2200 T/an de MES).

- les canaux de la région de Calais - et principalement le canal d'Asfeld - caractérisés par des écoulements lents avec des concentrations élevées. Ils constituent le plus gros flux régional de Zn et de matière organique.

Tous ces flux, quand ils sont connus, et concernant soit la MES, soit les métaux sont reportés dans le tableau III,3.

3.2.1.c. Apports directs à la mer

Il s'agit de ceux qui ne transitent ni par les zones portuaires, ni par les écoulements naturels. Le seul effluent répertorié est celui de Tioxide. Il est rejeté sans épuration à raison de 5700 m³/j. Des mesures de toxicité (test daphnie) ont montré l'importance prépondérante de cet apport qui représente à lui seul 80% des apports toxiques de toute la région. Les flux de contaminants chimiques sont connus par les contrôles d'auto-surveillance réalisés par les industriels eux-mêmes. Ils sont donnés dans le tableau III,4. A noter que cet établissement prévoit actuellement d'accroître sa capacité de production de 30%, ce qui ne sera pas sans incidence sur les rejets.

3.2.2. Les apports diffus

La contamination de l'atmosphère peut se résumer à la présence d'un gaz nouveau ou à une augmentation d'un gaz existant naturellement et, en ce qui concerne le vanadium, à une mise en suspension de poussières. Cette contamination peut être naturelle (poussières issues des sols, des stériles...) ou anthropique (zones industrielles ou urbaines).

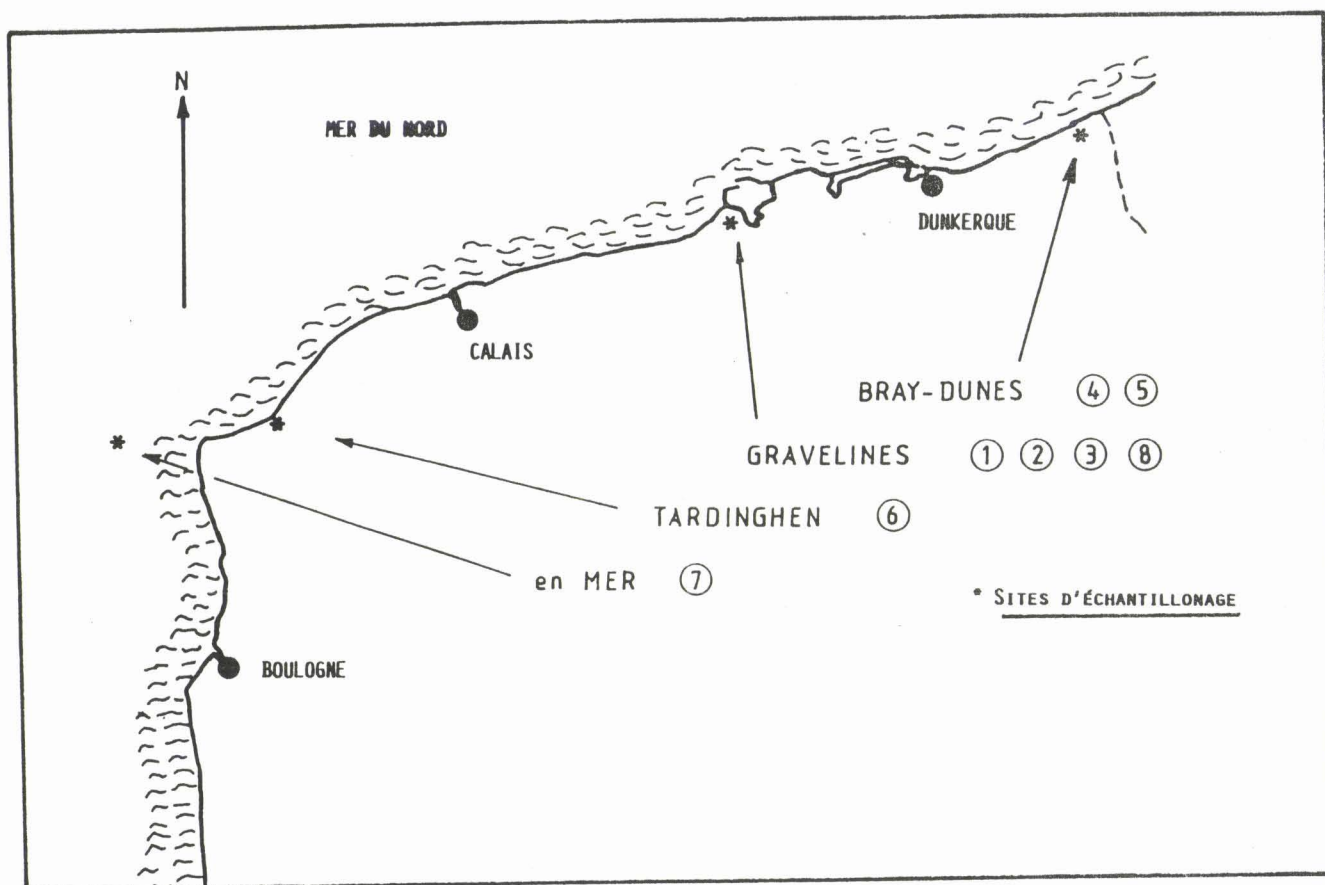


FIGURE III,4
 Apports atmosphériques: sites d'échantillonnage

Echant.	Date	Site	Vent		Al	Fe	V
			dir.	vit.			
1	19/02/82	Gravelines	60°	7 m/s	1319	4455	132
2	28/10/82	"	120°	2 m/s	1140	2200	85
3	04/11/83	"	280°	2 m/s	490	456	57
4	28/10/82	Bray-Dunes	120°	2 m/s	726	1168	102
5	04/11/83	"	280°	2 m/s	813	3782	119
6	17/02/82	Tardingen	80°	3 m/s	214	680	15

Les concentrations sont exprimées en ng/m³

Tableau III,5

Les vents qui les véhiculent et les disséminent au-dessus des zones côtières sont à l'origine d'un apport diffus que nous avons voulu quantifier et comparer aux apports directs à la mer.

Le vanadium particulaire associé aux aérosols du littoral a été appréhendé:

- * d'une part par filtration "totale", c'est-à-dire sans séparation des particules suivant leur taille.

- * d'autre part par impaction en cascade afin d'étudier leur distribution granulométrique.

Nous avons exploité une partie des échantillons prélevés par P. FLAMENT (1985) en vue d'une étude réalisée sur les métaux traces dans les aérosols, pour y doser le vanadium. Les échantillons avaient été recueillis aussi près que possible du front de mer (en général sur la plage même) de manière à pouvoir extrapoler le flux de retombée à une bande marine de quelques milles. Les sites de prélèvement étaient à une distance minimale de 5 km des centres urbains et/ou des complexes industriels afin de juger de l'impact réel, à l'échelle du littoral, des sources du matériau particulaire. Nous avons choisi quelques échantillons représentatifs de la composition des aérosols du littoral recueillis sur les sites de Bray-Dunes et de Gravelines qui encadrent le complexe industriel de Dunkerque, sur celui de Tardinghen, typé comme site peu contaminé, et enfin en mer (figure III,4).

3.2.2.a. Etude par filtration totale

Les six aérosols étudiés apparaissent très chargés en vanadium (Tableau III,5). Si des concentrations supérieures à 100 ng/m^3 sont trouvées également dans les régions fortement industrialisées (GALLOWAY,1982), Nord-Est des Etats-Unis (RAHN,1985), Belgique (HEINDRYCKX,1974), généralement des teneurs voisines de 10 ng/m^3 caractérisent les aérosols du centre ou de l'ouest des USA, ou du Royaume Uni (MAC INNES,1970). En atmosphère marine, une teneur de 13 ng/m^3 est exceptionnellement signalée par PEIRSON (1975) sur une plate-forme pétrolière de la mer du Nord. Dans des zones éloignées de toute activité anthropique, continentales (observatoire de la Jungfrauoch, en Suisse à 4000m d'altitude (DAMS,1976), ou marines en Atlantique Nord (BUAT-MENARD,1970) à Cuerwetak atoll dans le Pacifique Nord (DUCE,1983), les teneurs apparaissent en comparaison insignifiantes (respectivement 0,30; 0,54 et $0,082 \text{ ng/m}^3$). Les valeurs que nous avons trouvées reflètent donc bien, dans les aérosols côtiers, l'activité anthropique de notre région, ce qui conforte les données de PACYNA (1984) .

Il apparaît que les charges particulières les plus abondantes sont portées par des vents de secteur Est à Gravelines (échantillon 1, tableau III,5) et Ouest à Bray-Dunes (échantillon 5). Il est donc clair qu'elles émanent en majeure partie des poussières émises par la région dunkerquoise et non par celle de Calais. En effet, si la zone industrielle de Calais (et Tioxide en particulier) avait une influence prédominante en ce qui concerne le vanadium atmosphérique, les échantillons 3 et 6 (Tableau III,5) ne manqueraient pas alors de présenter une teneur supérieure aux autres. En se rappelant (Chap.I) que le vanadium atmosphérique provient essentiellement de la combustion du fuel, et éventuellement du charbon (DUCE,1976), il est donc très probable que la centrale thermique EDF à proximité du bassin à flot de Dunkerque Est soit responsable du rejet.

Notons enfin que l'influence des activités industrielles belges (voire hollandaises) peut être pressentie : en effet, les échantillons 2 et 4 ont été recueillis le même jour par vent faible d'Est (situation anticyclonique modérée). Si les teneurs élevées observées sont en accord avec la diffusion très faible des émanations dunkerquoises sous de telles conditions climatiques, il n'en reste pas moins que les teneurs observées à Bray-Dunes sont plus élevées que celles relevées à Gravelines et qu'elles témoignent donc d'une influence extérieure à nos frontières.

Il était difficile, à partir du peu d'échantillons analysés et du faible éventail de vents (en force et direction) étudiés, de proposer une teneur moyenne en vanadium dans les aérosols. Cependant, compte tenu que les concentrations en aluminium pondérées par les fréquences des vents sont parfaitement connues (FLAMENT,1985) à Gravelines (378 ng/m³) et Bray Dunes (506 ng/m³), nous avons pu estimer les teneurs en vanadium sur ces deux sites en se normalisant à l'aluminium. Nous trouvons respectivement 37 ng/m³ et 72 ng/m³ et adopterons la valeur moyenne de 55 ng/m³ pour la zone étudiée sur le littoral.

Afin d'évaluer, pour un métal trace, les contributions respectives des origines naturelle et anthropique, on a pour habitude de se référer à l'aluminium qui constitue près de 8% du matériau terrestre. On définit alors un facteur d'enrichissement EF tel que:

$$EF = \frac{(V/Al)_{air}}{(V/Al)_{croûte}}$$

Ainsi, indépendamment des concentrations mesurées, un rapport voisin de 1 va-t-il suggérer une source naturelle. Plus EF croît, plus il devient significatif d'une activité anthropique. En nous référant aux abondances des métaux dans la croûte terrestre (MASON, 1966) - soit 135 ppm pour V et 81300 pour Al - on observe pour les six échantillons des enrichissements très voisins: EF moyen est égal à 65, l'écart type est de 20. Cette valeur, comparée aux données bibliographiques (RAHN, 1976; DUCE, 1976), classe le littoral de notre région parmi les zones les plus contaminées.

3.2.2.b. Etude par impaction à cascade

Le calcul du flux de retombées sèches nécessite non seulement la connaissance de la concentration moyenne du vanadium dans l'air, mais encore la vitesse de dépôt sec de la particule associée. Or cette vitesse est liée à la taille des particules. Pour appréhender ce paramètre, un impacteur à cascade a été utilisé : l'impaction permet en effet une collecte sélective des aérosols en fonction de la taille des particules à l'aide d'un ensemble de plaques munies de fentes calibrées. Il est de type SIERRA 235 (MARPLE, 1974), comporte cinq étages et un filtre d'arrêt pour les particules non impactées ("back up"). Nous rappelons dans l'annexe I, le principe de son fonctionnement.

* Détermination de la taille des particules porteuses de vanadium

Deux échantillons recueillis, l'un en mer (éch. n°7), l'autre à Gravelines (éch. n°8) ont été analysés. Les résultats sont rapportés dans le tableau III,6, en regard des valeurs obtenues par FLAMENT (1985) pour le fer et l'aluminium. Il apparaît que le mode prédominant de la distribution est associée aux particules les plus fines (back up). Ceci est inhérent aux éléments qui trouvent leur source atmosphérique dans des combustions à haute température (DUCE, 1976), comme le vanadium contenu dans les combustibles fuels. Par ailleurs, la distribution fine plus marquée dans l'exemple de l'échantillon 7 traduit très probablement son plus grand éloignement du site d'émission (centrale thermique de Dunkerque, Figure III,4).

Pour estimer la taille moyenne, nous avons préféré la notion de D.M.P. (Diamètre Moyen Pondéré), qui ne fait aucun a priori sur la distribution, à celle du M.M.D. (Mass Median Diameter) adoptée lorsque la distribution suit une loi log-normale. Or cette loi

Echantillons	E T A G E S						Vent	
	1	2	3	4	5	Back up	Dir.	Vit.
V	1,1	0.9	1.4	1.7	0.9	11.1		
⑦ Al	232	254	254	255	247	622	60°	4 m/s
Fe	192	274	200	250	124	727		
V	0.3	0.8	0.4	1.7	1.3	2.8		
⑧ Al	194	<10	<10	26	<10	<10	120°	4 m/s
Fe	206	315	132	169	100	383		

Les concentrations sont exprimées en ng/m³

Tableau III,6

est mal vérifiée, notamment dans le cas de l'échantillon 8 (apparition d'un deuxième mode sur l'étage 4 d'impaction). Le D.M.P. est donné par :

$$D.M.P. = \frac{\sum_i C_i D_{p,50}^i}{\sum_i C_i}$$

où C_i représente la concentration en ng/m³ sur l'étage correspondant au diamètre de coupure D .

En admettant qu'une masse volumique de 2 g/cm³ reflète bien, tout élément et toute taille confondue, la masse moyenne d'une particule impactée (SUGIMAC, 1984), les diamètres de coupure des différentes étapes de l'impacteur utilisé sont successivement 5,08 - 2,10 - 1,04 - 0,64 - 0,33 et 0,04 µm. L'application de la formule précédente conduit alors à D.M.P.=0,63 µm et D.M.P.=0,70 µm pour les échantillons 7 et 8 respectivement. Nous prendrons la valeur moyenne de 0,67 µm correspondant à un diamètre aérodynamique équivalent de 0,95 µm. Ce résultat est tout à fait cohérent avec la valeur proposée par RAHN (1976) sur la base de 21 mesures effectuées dans des zones variées (urbaines, rurales, éloignées), soit 1µm comme valeur médiane ou 1,14 µm comme valeur moyenne du diamètre massique médian .

- * Calcul de la vitesse de dépôt sec .

Parmi les différents modèles avancés pour prévoir la vitesse de dépôt sec d'une particule sur une surface liquide (SEHMEL et SULLER, 1974; MOLLER et SHUMANN ,1970; SLINN et SLINN, 1981), nous avons choisi d'utiliser celui de SLINN, plus récent, dit modèle à deux couches .

En effet, y sont distinguées :

- la couche supérieure (de 10 m à ∞) où la turbulence atmosphérique et la vitesse de chute sont supposées gouverner le transport particulaire
- la couche inférieure, bornée par l'interface air-mer où le transport moléculaire prédomine .

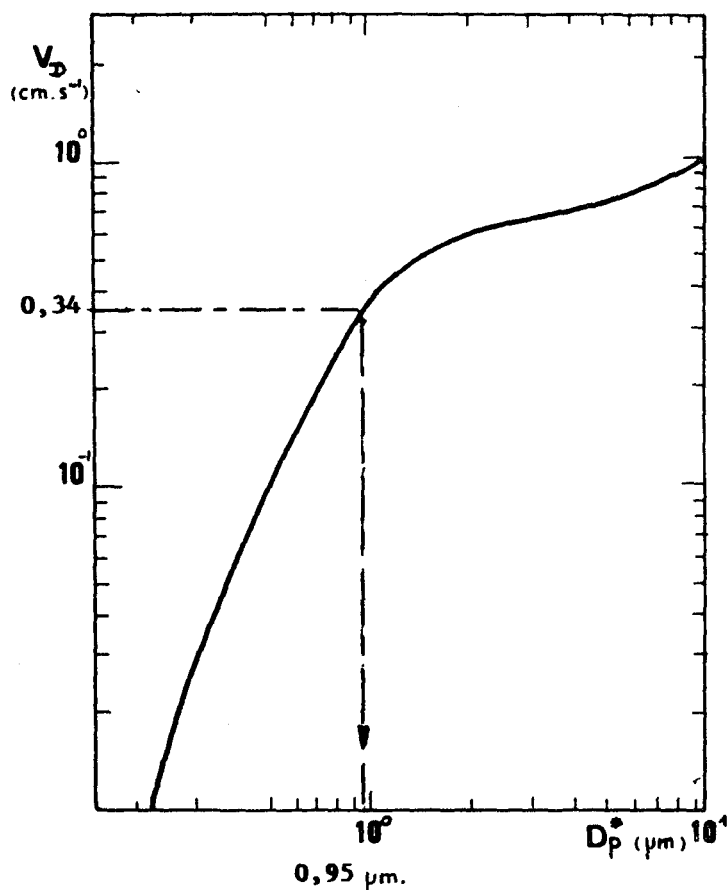


FIGURE III.5: modèle de Slinn:
vitesse de dépôt d'une particule
en fonction de son diamètre
aérodynamique

La figure III,5, qui résume les résultats de SLINN, donne directement la vitesse de dépôt en fonction du diamètre aérodynamique équivalent de la particule pour une vitesse moyenne de vent de 5 m/s. Cette vitesse est proche de celle observée lors du prélèvement de nos échantillons (4 m/s). Nous trouvons : $v_D = 0,34 \text{ cm/s}$.

* Calcul du flux de retombées sèches

Le flux recherché des retombées sèches Q_S , est par définition égal au produit de la concentration moyenne de l'élément par la vitesse de dépôt sec v_D de la particule associée:

$$Q_S = v_D \times I \bar{V} I$$

En prenant pour concentration moyenne $I \bar{V} I$ celle trouvée par filtration totale (55 ng/m³), nous trouvons $Q_S = 6 \text{ kg/km}^2\text{an}$. Cette valeur est largement supérieure à celle proposée par BUAT-MENARD (1979) dans l'Atlantique Nord (0,17 kg/km²an) et même à celle donnée par CAMBRAY (1979) pour l'ensemble de la mer du Nord (1,5 kg/km²an).

* Calcul du flux total

L'apport diffus au milieu marin n'est cependant pas limité aux flux de dépôt sec. Les précipitations contribuent également aux dépôts, soit par dissolution de la matière particulaire en suspension, soit par simple entrainement mécanique. Les travaux de FLAMENT (1985) ont montré que pour des raisons de taille ou solubilité, l'importance relative du flux des retombées humides Q_H par rapport à Q_S pouvait être très variable d'un métal trace à l'autre.

Ne disposant pas d'échantillons d'eau de pluie sur le littoral, nous avons extrapolé pour notre région certaines valeurs fournies par CAMBRAY (1979). En effet, compte tenu:

- que les basses couches de l'atmosphère de la partie méridionale de la mer du Nord se caractérisent par une relative stabilité spatio-temporelle (FLAMENT, 1987)
- que la présence du vanadium atmosphérique a toujours la même origine anthropique (centrale thermique) et que ses caractéristiques - taille et solubilité - resteront donc sensiblement les mêmes. Il nous est apparu que le rapport Q_H/Q_S calculé pour les 3 sites géographiquement les plus proches de nos côtes à partir des données de CAMBRAY (Leiston, Gresham sur le littoral Sud Est de l'Angleterre, Petten sur celui de la Hollande) pouvait être appliqué. Nous avons trouvé $Q_H/Q_S = 0,94$. Le flux global de vanadium est donc voisin de $12 \text{ kg/km}^2\text{an}$.

CONCLUSION

Nous avons, sur la figure (III, 6) rassemblé les différents apports en vanadium dans le réservoir constitué par une bande marine côtière de 12 km de large s'étendant depuis le cap Blanc - Nez jusqu'à la frontière belge. Nous en justifions ici les chiffres :

- 290 T/an: le flux principal est apporté par le rejet direct des effluents de l'usine TIOXIDE .

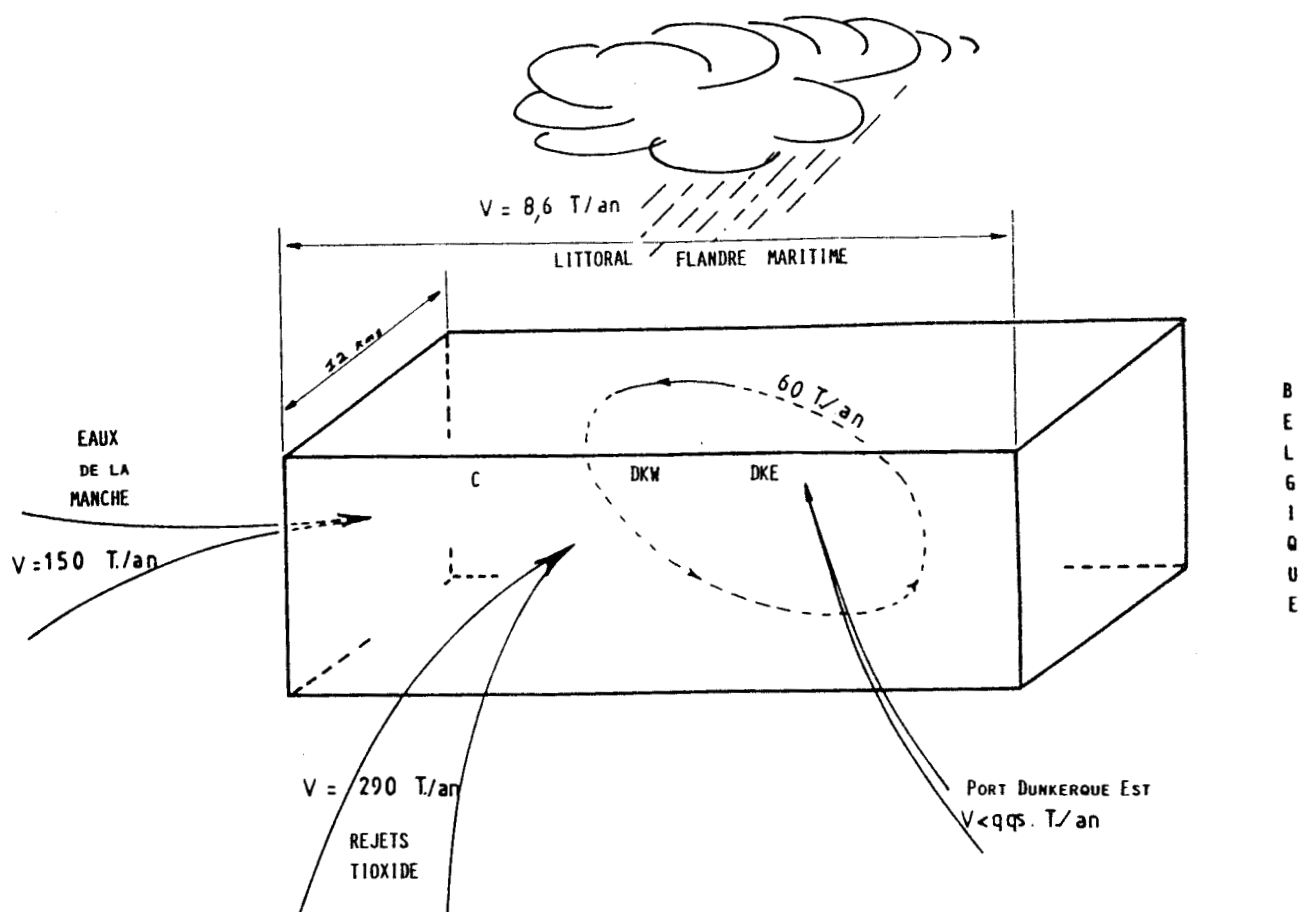


FIGURE III,6: Apports en Vanadium au réservoir côtier

- 150 T/an: ce flux concerne les eaux provenant de la Manche via le détroit du Pas de Calais ($4900 \text{ km}^3/\text{an}$) et dont une faible partie vient lécher les côtes de Flandre. Plusieurs échantillons prélevés dans le détroit lors de la campagne Tramanor

(Chapitre IV) nous permettent d'estimer à 0,76 µg/l la concentration en vanadium dissous, le vanadium particulaire étant négligeable. En adoptant une profondeur moyenne de 20 m pour le réservoir considéré et compte tenu que le courant résiduel peut être estimé à 2,7 cm/s (BAEYENS, 1987) (soit un temps de résidence de 26 jours des eaux sur le littoral), nous obtenons un flux d'entrée de 150 T/an.

* 8,6 T/an: ce flux représente l'apport atmosphérique par voies sèche et humide pour la surface concernée soit 720 km². Notons que ce vanadium, d'origine anthropique, est pour l'essentiel (75 %) très rapidement solubilisé dans l'eau de mer (WALSH, 1976).

* 60 T/an: nous avons déjà signalé qu'une part significative des sédiments qui se déposent dans les zones portuaires à échange (notamment à Dunkerque Ouest) provient des eaux marines. Ces sédiments représentent plus de 90% des volumes des clapages. Nous basant sur l'analyse d'un sédiment prélevé en zone côtière à proximité du port de Dunkerque Ouest (soit I= 51°00'50" et L=1°59'72") et faisant l'hypothèse qu'il reflète la charge particulaire en transit et est donc une bonne image du sédiment portuaire, le chiffre de 60 T/an peut être alors obtenu sur la base de l'apport en aluminium par les clapages (Tableau III,2) et du rapport V/AL trouvé dans le sédiment (10⁻³) (Tableau III,7). Notons que ce chiffre, relatif à un flux perpétuellement recyclé (transport, sédimentation portuaire, dragage, clapage) n'intervient pas dans un bilan matière entrée - sortie du réservoir considéré.

Sédiment prélevé	I=51°00'50 N L= 1°59'72 E
Na=4750	Mn=108
Ca=55900	Fe=6630
Mg=1750	V=14
Al=14900	Ti=496

Toutes les valeurs sont exprimées en ppm

TABLEAU III.7

Il a été obtenu en extrapolant à l'ensemble des dragages portuaires les données relatives aux dragages des zones à échange. En fait, ceux des zones confinées (notamment le bassin à flot de Dunkerque Est), peu importants en volume (2,5 %) mais probablement plus contaminés doivent être comptabilisés en tant qu'apport au réservoir. Si nous ne disposons pas, pour ces derniers types de dragage, de données relatives au vanadium, tout laisse croire, d'après les teneurs connues d'autres contaminants (Cu, Pb, Zn....) que cet apport supplémentaire en vanadium serait faible comparé à ceux déjà cités .

3.3. LES EAUX COTIERES ENTRE CALAIS ET GRAVELINES

L'étude de la qualité de ces eaux côtières vise notamment à mesurer l'impact de l'apport principal de vanadium sur le milieu marin et à suivre sa dispersion.

L'arrêté préfectoral du 04.06.85 (articles 73 à 86) fixe les conditions du rejet sans épuration des effluents liquides en mer. Ils se font au moyen d'une canalisation longue de 1300 m à partir de la ligne des dunes. L'orifice se situe à une profondeur de -5,5 m hydrographique, soit 10 à 15 m sous la surface de l'eau. L'effluent est rejeté durant une période maximale de 4 heures 30 qui inclut le moment de la pleine mer; le rejet débute 2 heures 30 avant la pleine mer pour se terminer 2 heures après. En dehors de ces rejets, les effluents sont stockés dans des bassins de rétention.

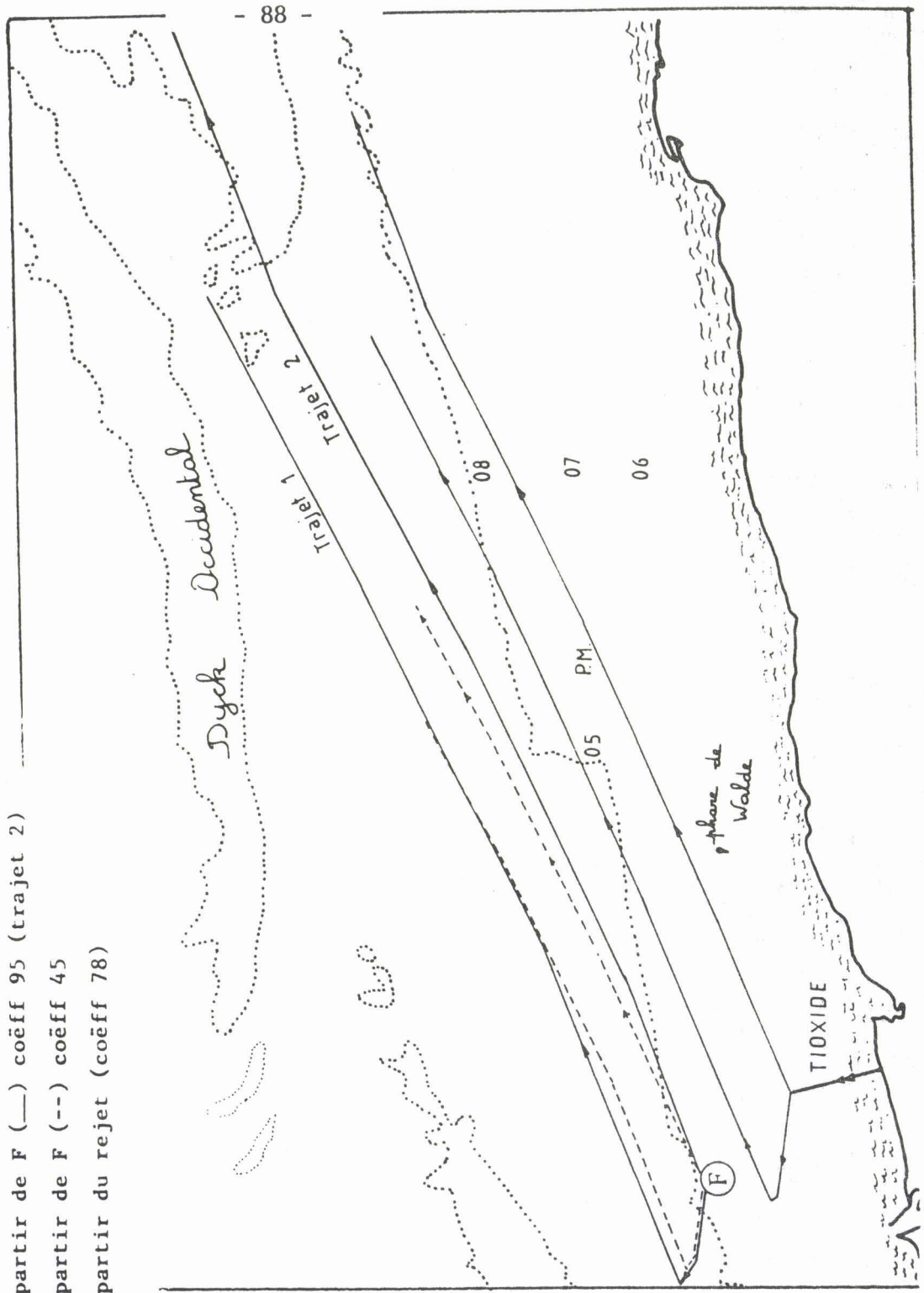
Nous avons reporté, pour des conditions de vives eaux et de mortes eaux (Figure III,7), les trajets suivis pendant 4 heures 30 par une particule qui serait au point F quand le rejet commence (le point F pour lequel nous possédons des données courantologiques précises, est très proche du rejet). Notons ici que la particule qui se sera la plus éloignée de son point source n'est pas celle qui était en F au début du rejet (trajet 1) - c'est alors le jusant - mais celle qui était en F à l'étale (trajet 2). Ces tracés doivent cependant être pris à titre indicatif car :

- * d'une part, ils ne prennent pas en compte les courants de dérive.

- * d'autre part, bien que F ne soit distant que d'environ 1 mille du rejet, la morphologie du fond change profondément entre ces deux points (Ridens de la Rade). L'intensité des courants à proximité du rejet peut donc être modifiée.

FIGURE III,7: Déplacements des particules en fonction des courants de marée

- départs $2\frac{1}{2}$ H avant la pleine mer (P.M.)
- " " à partir de F (—) coeff 95 (trajet 1)
- " " à partir de F (--) " 45
- " " à partir du rejet " 78
- départ à l'étale précédent la pleine mer (P.M)
- " " à partir de F (—) coeff 95 (trajet 2)
- " " à partir de F (--) coeff 45
- " " à partir du rejet (coeff 78)



Trois campagnes codées TiOx 0, 10 et 20 ont été réalisées respectivement le 9 mai, 21 juin et le 5 juillet 89. Dans chaque cas, le marnage est intermédiaire, plus proche cependant de celui des vives eaux moyennes que de celui des mortes eaux moyennes. (Figure III,8)

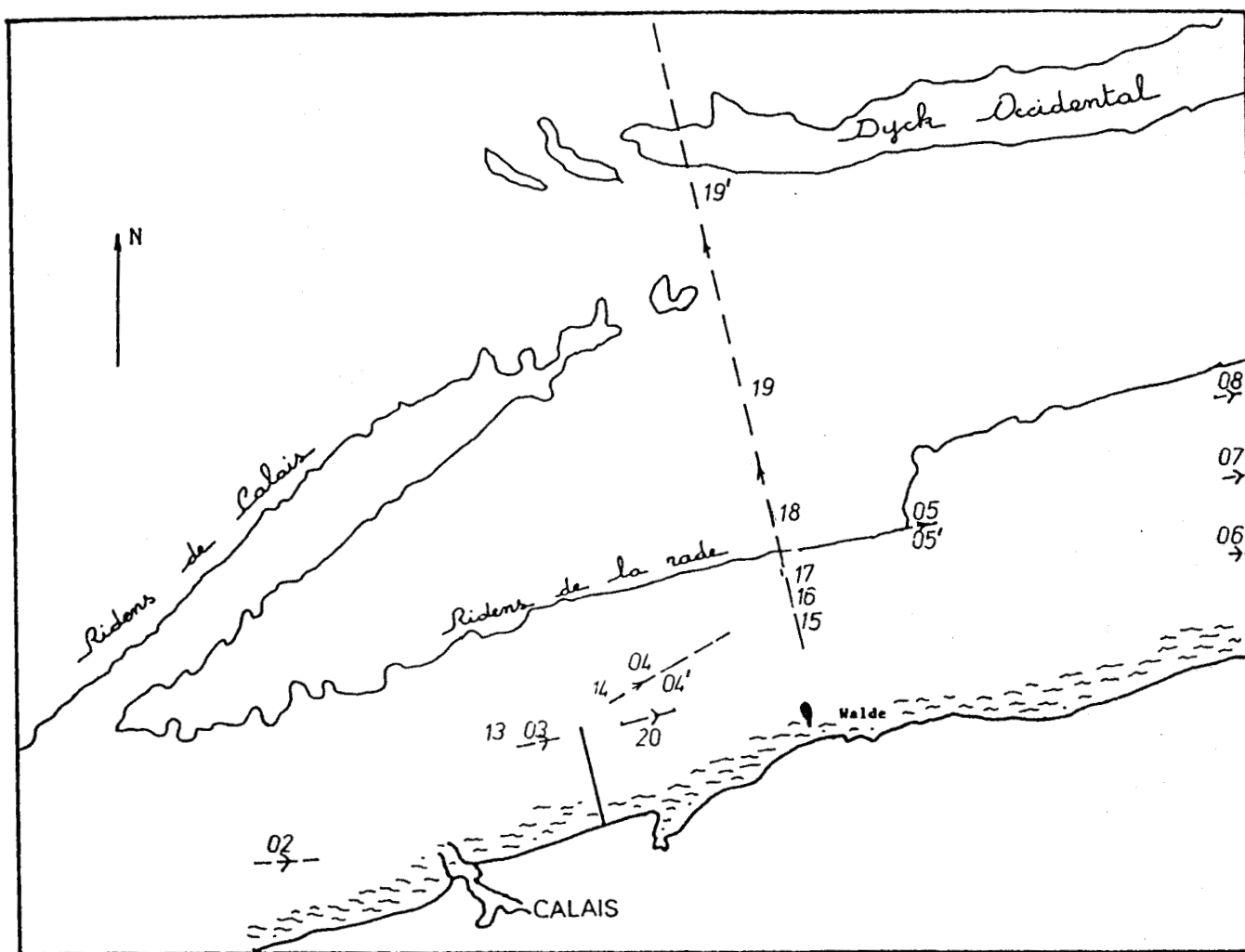


FIGURE III,8: Localisation des campagnes TIOX

3.3.1. La campagne TiO_x 20

Son but était de recueillir le matériau en suspension à proximité du rejet afin de disposer de ses caractéristiques chimiques initiales.

Au moment du prélèvement, le vent, au Nord depuis plusieurs jours était de force 5/6 et la mer agitée (creux de 2m) assurant ainsi une bonne homogénéisation de la colonne d'eau. 120 l d'eau de mer ont été recueillis par 11m de fond et filtrée 2 heures plus tard. Après séchage des filtres sous hotte à flux laminaire, environ un gramme de particules a pu être recueilli: une partie a été analysée globalement, l'autre a subi une extraction séquentielle couplée à une analyse par spectrométrie de résonance para électronique (R. P. E.).

3.3.1. a Analyse globale

Nous avons rassemblé dans le tableau (III,8) les teneurs trouvées pour les éléments étudiés; les chiffres entre parenthèses sont obtenus après normalisation à l'aluminium. Nous observons essentiellement:

- * une richesse des particules en calcium. Le littoral du Nord-Pas de Calais se caractérise en effet par un substrat géologique très calcaire.

- * une évolution contraire des teneurs de fer et de manganèse si on se réfère à l'analyse d'un matériau prélevé de façon identique, à proximité des côtes au nord de Boulogne (SKIKER, 1989). L'enrichissement en fer s'explique par le rejet important de Tioxyde (26 T/jour). Quant au manganèse, qui est un élément traceur des eaux de Manche-Est depuis Boulogne, ses teneurs sont trop faibles dans le rejet (0,46 T/jour) pour compenser l'effet de dilution depuis Boulogne.

- * un enrichissement double en vanadium en comparaison de celui observé en baie de Seine (OUDDANE, 1990) sur un échantillon pourtant sous l'influence proche du rejet d'une usine élaborant aussi du dioxyde de titane.

3.3.1. b. Analyse séquentielle

Afin d'identifier les différentes phases sédimentaires porteuses de vanadium,

	Materiau prélevé Tiox 20	Littoral Manche Est (Skikker, 1989)	Rivière (Martin, 1979)	Océan zone euphotique	Sortie estuaire (Ouddane, 1990)
Al	27000	15200	94000	----	30600
Ca	140000 (5.2)	81500 (5.4)	21500 (0.23)	----	62800 (2.05)
Fe	19400 (0.72)	9300 (0.61)	48000 (0.51)	13700	20800 (0.68)
Mn	613 0.023	1250 (0.082)	1050 (0.011)	529	477 (0.016)
V	142 (0.0052)	----	170 (0.0018)	63	71 (0.0023)
Ti	3030 (0.11)	----	5600 (0.060)	----	4800 (0.16)

Toutes les valeurs sont exprimées
en ppm de matière sèche

Tableau III,8

ainsi que le manganèse et le titane qui l'accompagnent, nous avons utilisé une extraction séquentielle. Cette technique consiste à employer un réactif spécifique d'une phase correspondante sans attaquer les autres. Les différentes phases étudiées sont :

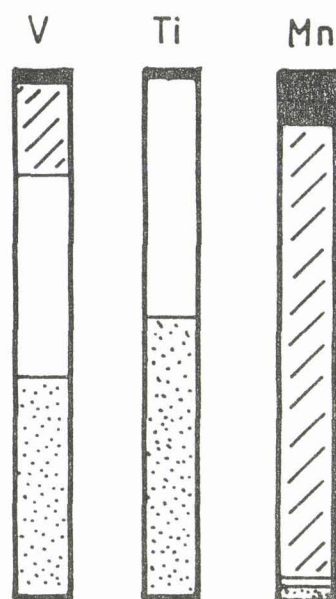
- les phases échangeable et carbonatée
- la phase associée aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse
- la phase liée à la matière organique
- la phase résiduelle

La technique utilisée est celle proposée par TESSIER (1979).

Nous représentons dans le tableau (III,9) le pourcentage lié à chaque phase pour les éléments V, Ti, Mn. Nous observons que :

* le vanadium prédomine dans les phases résiduelle et organique. La nature et le type des associations vanadium - particule organique sont très peu connues quoique les porphyrines de vanadium soient fréquemment citées comme vecteurs vers les sédiments marins (NISSENBAUM, 1977). Cependant AMDURER (1982) signale que 15%

FRACTIONS	V	Ti	Mn
%			
1 + 2	2,2	<0,1	8,6
3	13,4	0,2	86,7
4	43,4	49,8	2,5
5	41,0	49,9	2,2
<hr/>			
Concentration Totale (ppm)	142	3031	613



FRACTIONS 1 + 2 = ÉCHANGEABLE + LIÉE AUX CARBONATES

3 = LIÉE AUX OXYDES DE FE ET Mn

4 = LIÉE À LA MATIÈRE ORGANIQUE

5 = RÉSIDUELLE

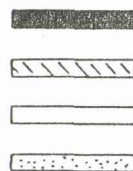


TABLEAU III,9: Résultats de l'analyse séquentielle

à 20% du vanadium peut être fixé sur charbon actif, ce dernier ayant la propriété de retenir les substances organiques non polaires (phénols, pesticides,...).

* le manganèse se retrouve essentiellement sous la forme oxy/hydroxyde car il doit être facilement séquestré par les très importantes quantités de fer issues du rejet. La phase associée aux carbonates est peu importante (< 9%), notamment en regard de celle trouvée par SKIKER (1989) sur du manganèse particulaire en Manche Est (entre 80 et 90%). La fraction liée à la phase organique reste elle, très faible. Ce résultat est corroboré par les travaux de OUDDANE (1990), ainsi qu' par ceux de DEHAIRS (1989) qui montre que le fer et le manganèse sont anti-correlés avec le carbone organique particulaire.

* le titane se partage entre les phases résiduelle et organique. Cette dernière association, peu signalée dans la bibliographie, est peut-être ici rendue possible, vu l'abondance de la matière organique rejetée sur le littoral (30000 T/an).

3. 3. 1. c. Etude R. P. E. des particules

Pour obtenir des informations sur la nature chimique des suspensions étudiées, nous avons utilisé la technique de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) déjà utilisée avec succès au laboratoire par SKIKER (1989) et OUDDANE (1990). Parmi les métaux étudiés, cette technique pouvait concerner à priori le titane (valence II et III), le manganèse II, III, et IV, le fer II et III. Cependant, compte tenu du pH et du caractère oxygéné des eaux, les degrés d'oxydation concernés pour V et Ti ne risquaient pas d'être observés. Seuls Mn et/ou Fe étaient susceptibles d'être détectés. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites par SKIKER (1989). A partir du spectre réalisé sur le matériau brut, plusieurs adsorptions peuvent être observées (Figure III,9, spectre a)

- * un signal A, centré à $- 2.0$ (facteur de Landé) correspondant à l'adsorption du manganèse (II) dispersé dans CaCO_3 (WARTEL et al, 1990). Ce signal présente les 6 pics correspondants aux transitions permises ainsi que les 10 pics, plus faibles, attribuables aux transitions interdites déjà observées par SKIKER (1989).

- * un signal fin B, centré en $g - 2,0$ attribué à un radical organique (par exemple : ABDUL-HALIM, 1981; WIKANDER et al, 1988). Ce signal a été décelé par OUDDANE (1990) à partir de manganèse particulaire recueilli en zone estuarienne (Seine) et serait imputable à la présence de substances humiques.

- * un signal large C centré à $g - 2,0$ attribué à MnOOH et (ou) éventuellement à un moindre degré à FeOOH en raison de la très faible constante de relaxation de spin-réseau (OUDDANE, 1990).

- * d'autres signaux D beaucoup plus faibles et encore non identifiés à ce jour.

D'autres spectres ont été réalisés (Figure III,9 b, c et d) couplés à l'analyse séquentielle précédente. C'est ainsi qu'après élimination des phases échangeable et carbonatée (b), on observe effectivement la disparition des bandes hyperfines correspondant à l'absorption du Mn^{++} inséré dans CaCO_3 . Les signaux non identifiés apparaissent également très atténués. Après l'étape d'extraction suivante (spectre c), on remarque que l'élimination des oxydes de manganèse ne s'avère pas totale.

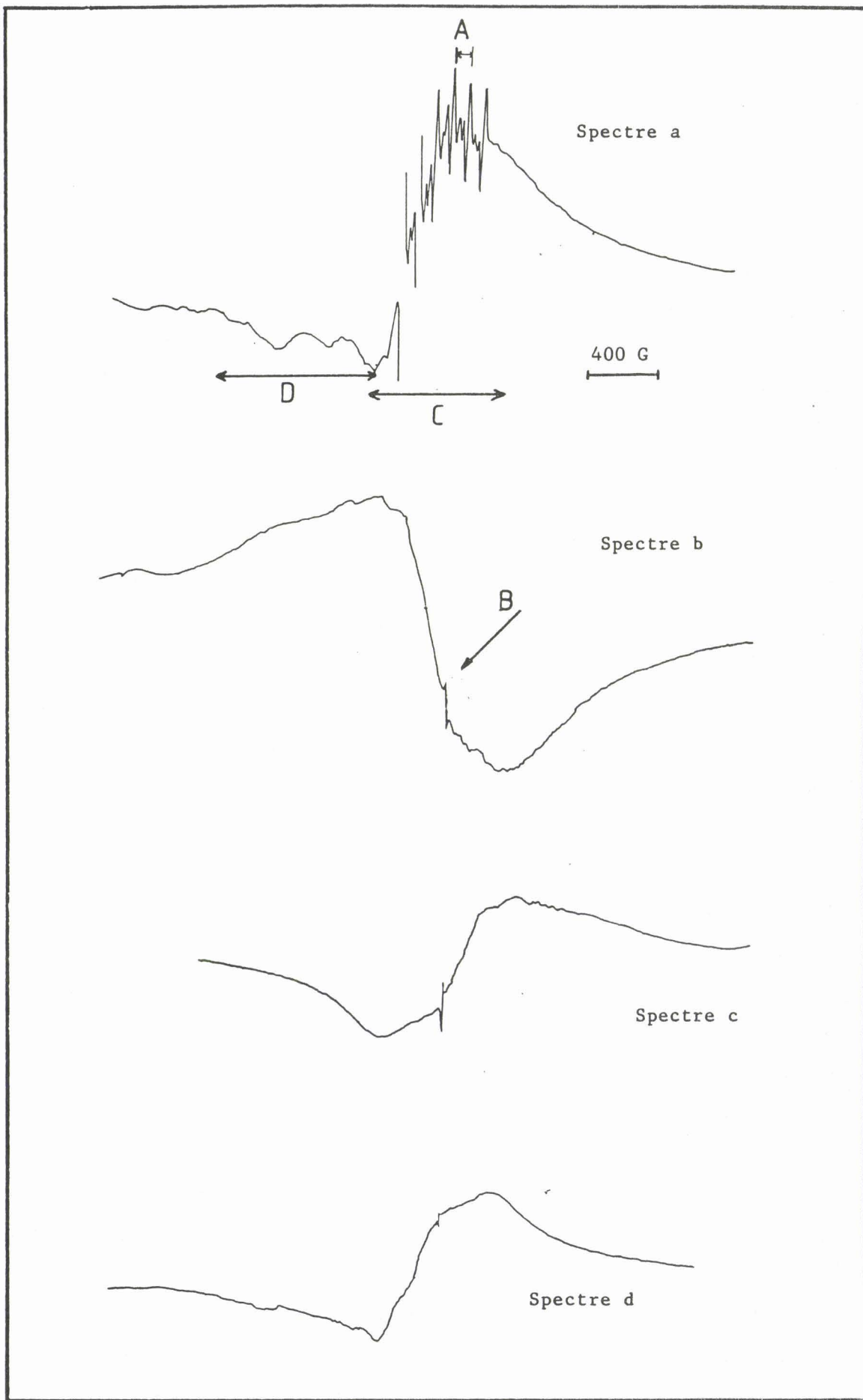


Figure III,9: Spectre R.P.E. de particules en suspension dans l'eau de mer (TiOx 20)

Plusieurs auteurs (RENDEL et al, 1980; NIREL et al, 1985; RAPIN et al, 1987) avaient déjà critiqué à cet effet la méthode d'extraction préconisée par TESSIER. Enfin, le signal B, qui illustre l'interaction Mn-matière organique, se trouve très considérablement affaibli avec la dernière étape d'extraction, attestant du caractère stable de la matière organique radicalaire (par exemple: EHRHART, 1983; RILEY, 1989).

3.3.2. Les campagnes TiOx 10 et 0

Le but de ces deux campagnes était d'étudier l'impact du rejet sur la zone littorale là où il devait être le plus important, c'est à dire au nord-est du rejet, compte tenu de la direction du courant résiduel (E-NE). Pour cela, nous avons suivi la qualité des eaux côtières dans ce secteur en nous déplaçant perpendiculairement (campagne TiOx 10) et parallèlement (campagne TiOx 0) à la côte.

3.3.2.a. La campagne TiOx 10

A partir du phare de Walde (Figure III,8) le déplacement normal à la côte s'est fait suivant une route de fond à 346°. La mer était peu agitée et le vent, quoique plus faible que lors de la campagne TiOx 20, était soutenu (7 m/s, au N-NW depuis plusieurs jours). L'ensemble des points de prélèvements de -13 à 19' (indiqués s lorsqu'ils sont relatifs à la surface et f dans la colonne d'eau, dans le tableau III,10) sont reportés sur la figure (III,8). Nous donnons, dans le tableau (III,10) les résultats d'analyse. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- * La mer étant agitée et les eaux très turbides, la MES ne reflète que partiellement la contamination des eaux. Cette contamination est plus évidente au vu des concentrations très importantes en V, Ti ou Fe particulaire dans la matière en suspension (respectivement 420, 7600 et 52000 ppm dans l'échantillon 14f). Les rapports normalisés à l'aluminium V/AL, Ti/AL et Fe/AL sont, pour l'échantillon le plus chargé 14f respectivement 0,006; 0,108 et 0,74 c'est à dire très proches de 0,005 ; 0,11; 0,72 trouvés pour les particules indexées au rejet TiOx 20.

ECHANTILLON	TEMPS/P.M.	MES (mg/l)	pH	S% _o	dissoûs	particulaire	total	particulaire		
					V_D	+ V_P	= V_T	Ti_P	Fe_P	Al_P
					$\mu g/l$			$\mu g/l$		
13s	-1h	44,7	8,06	34,05	3,9	5,2	9,1	84,9	606	762
14s	-45mn	18,6	8,02 ₆	33,99	3,8	3,1	6,9	52,5	369	437
15s	-30mn	57,9	7,99	33,99	3,8	10,0	13,8	217,1	1428	1940
16s	-20mn	8,9	7,97	33,99	4,8	22,1	26,9	474	3086	4210
17s	-10mn	29,6	7,97	33,98	4,0	7,3	11,3	142	984	1280
18s	0	13,6	8,04	33,96	3,1	1,2	4,3	22	171	210
19s	+10mn	4,1	8,10	34,01	2,5	-	2,5	3,2	29	39
19's	+30mn	4,2	8,10	34,15	2,5	-	2,5	2,4	22	37

14f	-45mn	193,5	7,94	34,03	4,6	81,4	86,0	1671	10090	13600
15f	-30mn	129,5	8,04	33,96	4,2	13	17,2	274	1790	2400
16f	-20mn	-	7,98	33,97	4,0	20,3	24,3	432	2870	3880

TABLEAU (III,10) - Campagne TiOx 10

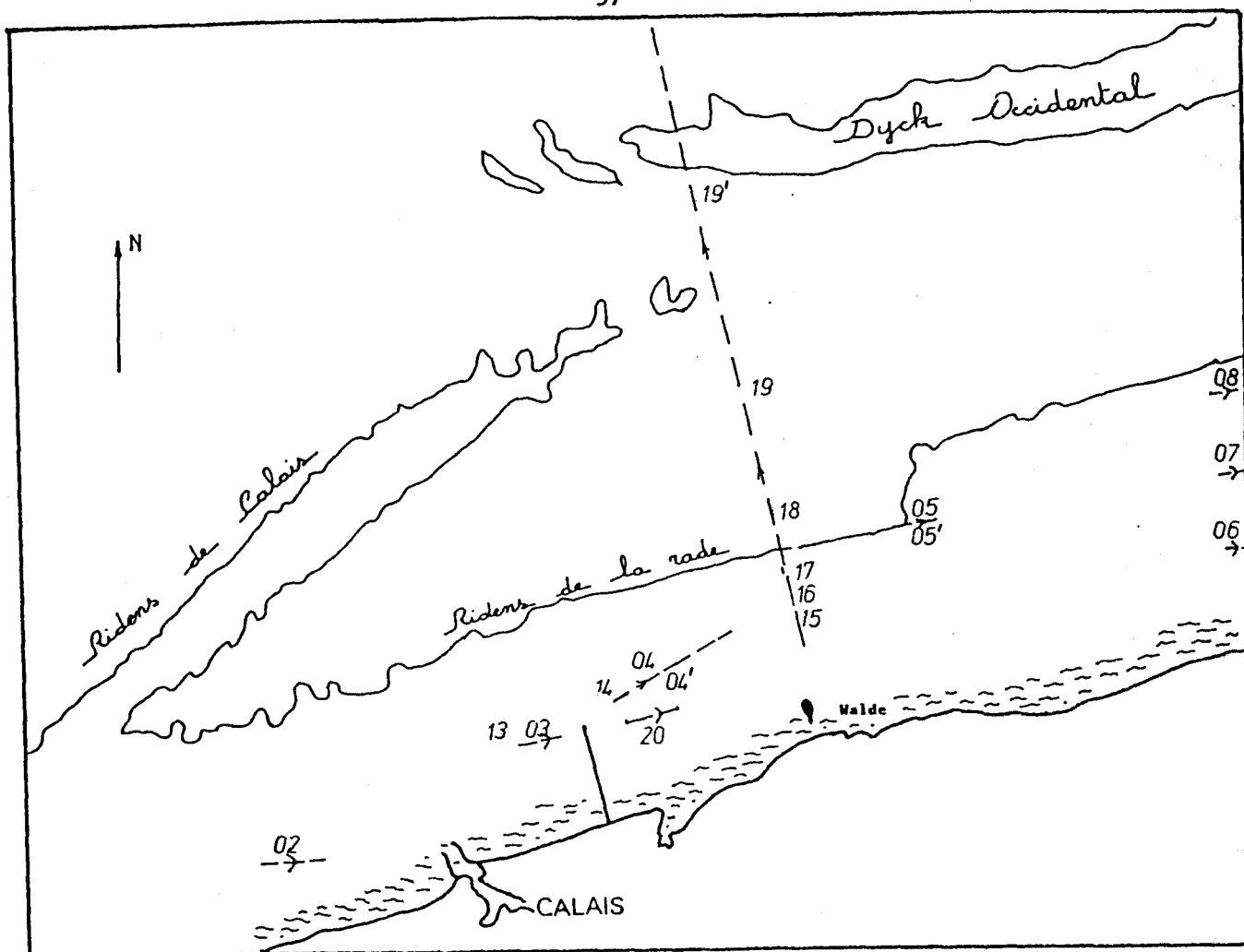


FIGURE III,8: Localisation des campagnes TIOX

Notons que tous les échantillons où les concentrations sont élevées (par exemple, la concentration de vanadium particulaire $V_p > 200$ ppm) et qui sont donc sous l'influence plus ou moins marquée du rejet (soient 16s, 17s, 14f) possèdent un pH plus faible, ce qui est en accord avec le caractère très acide de l'effluent. (Tableau III,4).

• Sur les sites d'échantillonnages 14, 15 et 16, les prélèvements ont été effectués à la fois en surface (- 1 m) et dans la colonne d'eau (- 7 m). Si 14f apparaît nettement plus contaminé que 14s, les échantillons 15s et 15f d'une part, 16s et 16f d'autre part apparaissent de "qualité" très proche. Ceci prouve que la diffusion de l'effluent est progressive: injecté dans la mer à près de - 11 m, avec une masse volumique légèrement supérieure à celle de l'eau de mer, sa diffusion verticale n'est pas terminée au point 14 (soit à près de 700 m du rejet). L'homogénéisation de la colonne d'eau, aidée par l'agitation de la mer ce jour là, est cependant réalisée 3,4 km plus loin (point 15).

* Entre les points 15 et 19', les diminutions des différentes concentrations sont parallèles pour les différents métaux étudiés et traduisent un net gradient côte-large. La variation relative la plus importante en vanadium particulaire V_p se situe entre les points 17 et 18. A ce point, le V_p devient relativement faible (1,2 $\mu\text{g/l}$; 90 ppm dans la suspension). Au-delà de ce point, V_p n'est plus détectable (19s). Or, compte tenu de l'heure de prélèvement (l'effluent est rejeté déjà depuis 2 heures et demie) et du courant de flot, une contamination beaucoup plus importante aux points 18 et 19' était prévisible (Figure III,7). Nous en déduisons donc que la dispersion du rejet est restée pour l'essentiel au sud du point 18. Ceci se justifie par le vent fort établi au Nord Ouest qui induit un courant de dérive orienté vers la côte. Ce courant crée, avec la remontée des fonds, un front situé justement entre les points 17 et 18.

* En ce qui concerne plus spécifiquement le vanadium, nous distinguerons les phases dissoute et particulaire.

Le vanadium particulaire montre, nous l'avons vu, de larges variations de concentration: de 81,4 $\mu\text{g/l}$ (point 14) à 1,2 $\mu\text{g/l}$. (point 18s) soit un rapport de 68 (correspondant à un appauvrissement de V dans les particules de 4,8 si on compare dans chaque cas les concentrations particulières. Si, dans ces deux cas extrêmes (14f et 18s) nous calculons les mêmes rapports pour Fe_p , Ti_p et Al_p , nous obtenons des valeurs très voisines (59, 67 et 65 respectivement). Toutes ces particules semblent donc présenter une évolution quantitative similaire et nous en concluons que le vanadium particulaire présent en grande quantité à proximité du rejet, possède alors un comportement apparemment conservatif, comme BURTON (1966) l'avait déjà signalé. Par ailleurs, le rapport fer particulaire/vanadium particulaire (Fe_p/V_p) apparaît remarquablement stable: il ne varie que de 116 à 142 suivant l'échantillon. Nous expliquons cette stabilité en admettant que la quasi totalité du vanadium du rejet se trouve adsorbé par le fer. En effet, le fer est présent en grande quantité dans l'effluent acide ($Fe = 4,6 \text{ g/l}$, $V = 0,14 \text{ g/l}$). Dès le mélange de l'effluent à la mer, une partie (car la cinétique est lente) du fer précipite sous forme oxyhydroxyde de fer III, le milieu étant oxydant. Or la surface de ces hydroxydes présente de nombreux sites d'adsorption sur lesquels peuvent venir se fixer les anions (BALISTRERI et MURAY, 1983), et nous savons (chapitre I) que le vanadium V se trouve dans l'eau de mer précisément sous forme anionique. SHIEH et DUEDALL (1988) viennent d'ailleurs récemment de montrer que l'adsorption du vanadium V dans une eau de mer synthétique par $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ amorphe est très rapide

(quelques minutes), maximale à un pH voisin de 5 et fonction des concentrations respectives de fer et de vanadium. Cette adsorption doit être encore facilitée dans nos conditions opératoires puisque le rapport Fe/V est en moyenne 10 fois plus grand que celui utilisé par SHIEH et DUEDALL. L'emploi de la formule empirique qu'ils proposent pour calculer la fraction f de vanadium adsorbé, soit:

$$f = \frac{1,35}{1 + 3,1 \times V/F_e}$$



conduit bien, dans notre cas, à f égal à 100% et justifie donc les quantités importantes de vanadium particulières trouvées.

Malgré cette adsorption, nous observons des concentrations de V dissous (V_d) importantes en regard des données bibliographiques habituelles (1-3 ppb). Ces concentrations V_d varient peu: dans les zones riches en vanadium particulaire V_p (13,14, 15, 16, 17), V_d évolue entre 3,8 et 4,8 $\mu\text{g/l}$ de façon un peu aléatoire alors que V_p varie d'un facteur voisin de 10. Tout se passe comme si le vanadium avait atteint, dans cette zone, une limite de dissolution, traduisant un équilibre entre une désorption du vanadium de certains oxyhydroxydes et son adsorption sur d'autres. En effet, si des phases solides différentes comme $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ amorphe, Fe_2O_3 ou FeOOH adsorbent tout le vanadium à $\text{pH} < 6$ alors que le mélange effluent-mer se fait, certaines de ces espèces peuvent libérer le vanadium lorsque le pH de l'eau de mer est revenu à sa valeur initiale (8-8,4) (STUMM, 1981): ce sera le cas pour FeOOH et Fe_2O_3 dont les pH_{ZPC} (pH où la charge superficielle est nulle) sont respectivement 7,8 et 6,7, alors que $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ amorphe est encore susceptible de le fixer ($\text{pH}_{\text{ZPC}} = 8,5$). La sédimentation des particules et (ou) la diffusion du vanadium dissous (sous certaines conditions de courant) vers le large limiteront bien sûr cet échange.

Signalons enfin que le point 19's, par une valeur de salinité plus tranchée, traduit une influence plus directe des eaux océaniques en provenance du Détroit du Pas de Calais où une concentration moyenne $V_d = 0,76 \mu\text{g/l}$ avait été relevée. La valeur trouvée ici (2,5 $\mu\text{g/l}$) montre donc un enrichissement important en vanadium pour ces eaux, 40 km après leur passage dans le Détroit. L'évolution régulière des valeurs de V_d depuis le point 19's jusqu'à 16s reflète, quant à elle, un effet de dilution des eaux côtières par les eaux océaniques de moins en moins marqué, au fur et à mesure qu'on se rapproche du littoral.

ECHANTILLON	PRELEVEMENT/P.M.	M.E.S. (mg/l)	pH	S%	V dissous (µg/l)	V particulaire (µg/l)	V Total (µg/l)	Mn dissous (µg/l)	Mn Particulaire (µg/l)	Mn Total (µg/l)	Ti Particulaire (µg/l)	Fe particulaire (µg/l)	Al Particulaire (µg/l)
02s	1h45mn	12,9	8,41	33,95	2,1	3,1	5,2	3,7	5,8	9,5	34,5	247	217
03s	-1h20mn	22,5	8,38	33,92	3,5	4,0	7,5	3,2	10	13,2	65,3	431	528
04s	-1h	68,2	8,37	33,90	4,2	10,4	14,6	29,4	11,9	41,3	121,5	720	678
05s	- 45mn	31,0	8,42	33,88	3,7	5,0	8,7	1,4	14,0	15,4	95,7	612	3880
06s	- 15mn	91,8	8,41	33,82	1,9	7,0	8,9	1,4	22,1	23,5	142,2	967	2070
07s	0	19,1	8,45	34,02	2,0	1,2	3,2	1,5	5,0	6,5	30	186	1620
08s	+ 30mn	19,1	8,46	34,01	2,0	1,0	3,1	1,4	4,4	5,8	23,7	175	1580
02F	-1h45mn	40,9	8,41	33,95	3,2	3,2	6,4	2,5	8,3	10,8	54,2	344	434
04F	-1h	114,8	7,14	33,92	1,1	73,5	74,6	85,2	17,6	102,8	1694,2	3610	5930
07F	0	17,8	8,45	34,02	1,1	1,6	2,7	2,0	6,4	8,4	37,1	262	1630
04's	+1h45mn	29,6	8,35	34,04	3,7	2,7	6,4	2,2	8,3	10,5	43,7	289	1540
05's	+1h10	30,8	8,35	33,95	3,4	3,6	7,1	1,5	10,0	11,5	60,0	378	1690
04'F	+1h45	-	7,81	-	2,6	21,5	24,1	16,6	17,8	34,4	368,2	1040	3380

TABIEAU (III, 11) : CAMPAGNE TIOX O

3.3.2.b. La campagne TiOx 0

Tous les prélèvements (de 02 à 08, puis 05' et 04' lors du retour vers Calais) ont été effectués lors du rejet de l'effluent. Le vent, N-NW, était très faible et la mer plate. Hormis l'échantillon 06 où nous observons une petite dessalure due vraisemblablement à la proximité de l'embouchure de l'Aa, toutes les salinités restent très proches. Comme pour la campagne TiOx 10, les concentrations mesurées en vanadium présentent un gradient beaucoup plus net dans la phase particulaire (V_p) que dans la phase dissoute (V_d). De même, les teneurs élevées de V_p restent toujours corrélées à des concentrations importantes de Fe et de Ti dans la phase particulaire, à des MES plus fortes et des pH plus faibles (jusqu'à 7,14). Au point 04, la teneur des éléments traces dans la colonne d'eau (- 7 m) est toujours beaucoup plus élevée qu'en surface, comme pour le point 14 de la campagne précédente, géographiquement très proche.

Si, au vu de l'heure de prélèvement, la richesse des particules en vanadium au point 05s (160 ppm) peut laisser supposer qu'elles sont issues directement du rejet, les valeurs trouvées aux points 06, 07 et 08 (soit 70, 60 et 54 ppm en V_p ; 1500, 1600 et 1200 ppm en Ti) ne peuvent que témoigner d'un état de contamination latent des eaux côtières puisque l'effluent ne peut pas avoir déjà atteint cette zone à l'heure des prélèvements. Enfin, le fait que les concentrations observées pour l'échantillon 05' restent peu importantes, s'explique:

- * soit parce que la diffusion verticale de l'effluent n'est pas réalisée - la colonne d'eau n'étant pas brassée ce jour-là (mer calme) -
- * soit parce que le panache d'effluent est plus proche de la côte et donc au sud du point 5.

Deux observations supplémentaires peuvent être faites:

Les valeurs des rapports Fe_p/Al_p sont exceptionnellement faibles dans certains cas (04', 05, 06, 07, 08), allant jusqu'à 0,11 alors que ce rapport est généralement supérieur à 0,40. Un tel écart est considérable pour deux éléments très abondants dans les eaux côtières. Nous pensons pouvoir l'expliquer à partir de l'écoulement laminaire des eaux existant ce jour-là. En effet, un tel écoulement:

- * favorise la sédimentation. Seules les particules les plus fines, particulièrement riches en aluminium, resteraient en suspension et seraient recueillies par filtration.

* limite les chocs entre particules et donc la coagulation et favorise la formation des colloïdes (phénomène déjà observé avec des oxyhydroxydes ferriques en baie de Seine). Or les colloïdes ne sont pas retenus par les filtres 0,45 um et une quantité plus ou moins importante de fer serait donc absente de la phase particulaire.

Le manganèse montre un comportement opposé au vanadium: sa proportion dans la phase dissoute est très importante à proximité immédiate du rejet et va en s'amenuisant lorsqu'on s'en éloigne. Ceci se justifie:

* avec l'existence du rejet acide qui en détruisant localement les carbonates, empêche l'ion Mn^{++} de s'insérer par une cinétique rapide dans $CaCO_3$.

* par la cinétique lente d'oxydation de Mn II en $MnOOH$.

3.4. Les eaux côtières entre Gravelines et Ostende.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que le gradient de concentration en vanadium particulaire est beaucoup plus prononcé perpendiculairement à la côte que parallèlement (V_p n'est plus décelable en 19s, contrairement au point 08s pourtant plus éloigné du rejet, fig III,8). Nous basant sur le fait qu'aucun apport important de vanadium ne se produisait lors du déplacement des masses d'eau vers le Nord-Est (hormis l'influence d'éventuels clapages) nous avons recherché jusqu'où la contamination côtière subsistait d'une part et si d'autre part la distinction côte-large persistait ou si au contraire une certaine homogénéisation des masses d'eaux avait lieu.

Comme cela a été signalé en début de chapitre, la présence de bancs de sable délimitent des veines d'eaux (fig III,1) pour lesquelles on peut supposer a priori un écoulement laminaire. Une possibilité intéressante d'échantillonnage de ces masses d'eaux résidait dans une couverture rapide, par un parcours en zig-zag, de ces différentes veines. Ce projet a été concrétisé avec une campagne entre Gravelines et Ostende (codée DOS 10). Durant les 6 heures de la campagne (de 11h à 17h), la mer est restée belle (cotation 2) et le vent au Nord-Est (5m/s). L'heure de la pleine mer (P.M. à 15h18) fait que les deux premiers relevés (11 et 12) ont été réalisés sous courant de jusant,

l'étalement ayant été observé juste avant le prélèvement 13. La localisation des sites d'échantillonnage est donnée figure (III,3) (de 11 à 16).

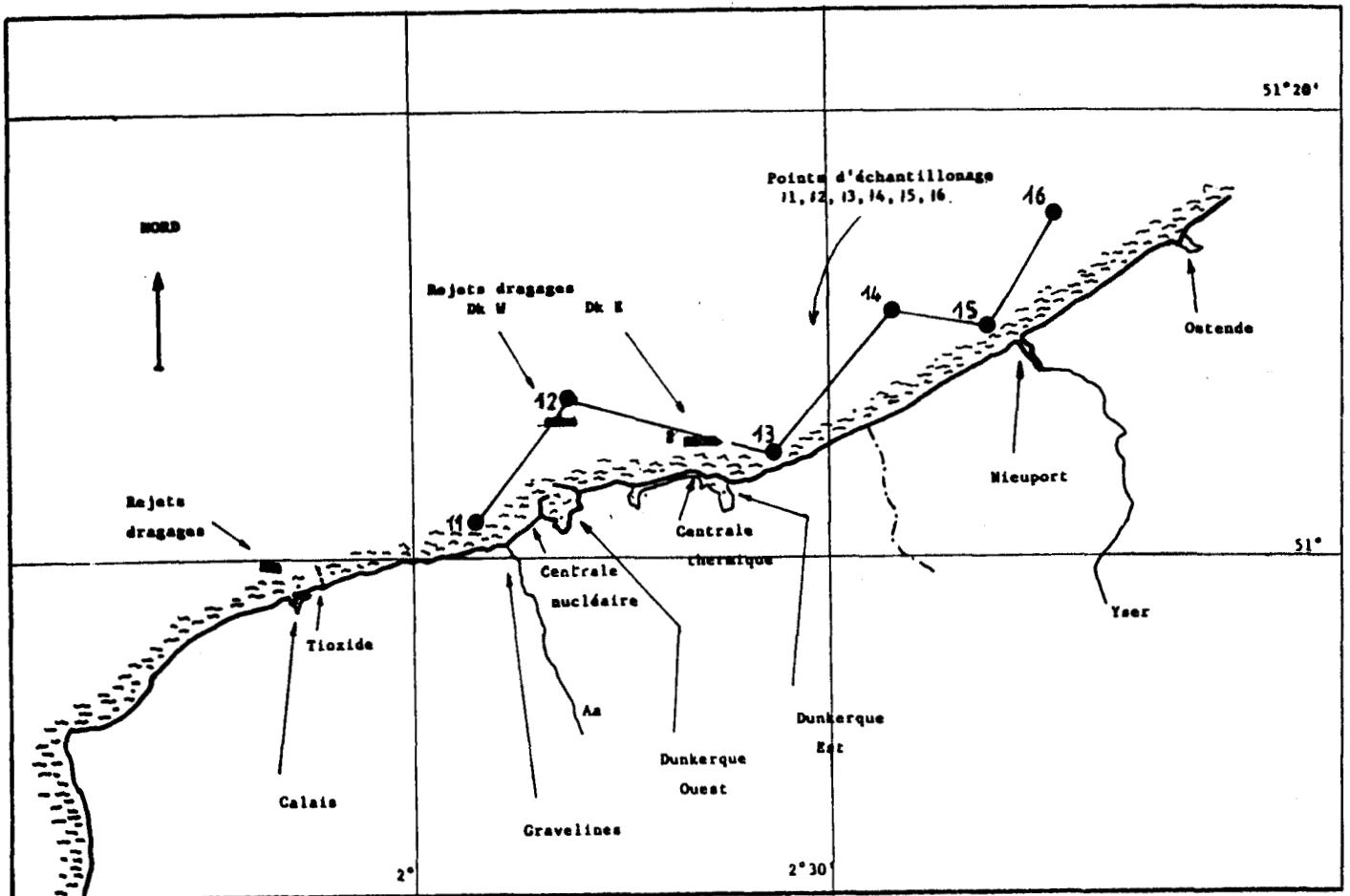


FIGURE III,3: Localisation des rejets de dragages

Les échantillons correspondants sont numérotés de 11 à 16 et les résultats d'analyse rassemblés dans le tableau (III,12). Plusieurs observations peuvent être faites:

- Les eaux recueillies aux stations les plus au large (soit 12, 14, et 16) présentent un gradient de salinité beaucoup plus prononcé dans une direction SW/NE (de 34,48 à 32,68) que celui vu pour les eaux côtières (de 34,17 à 33,91). La forte salinité en 12 reflète que ce point est bien, par sa position géographique, plus exposé à l'influence des eaux océaniques de forte salinité provenant du Déroit. De plus, l'échantillon ayant été prélevé en fin de jusant, on constate qu'une diffusion côte-large des eaux de surface perpendiculairement à la côte - qui occasionnerait une diminution de la salinité - ne se fait pas ou est très faible.

Par ailleurs, la nette dessalure observée en 16 est attribuable à l'Escaut. Le fait que ces eaux aient pu être prélevées par courant de flot alors que le trajet du navire ne suit pas la direction du courant témoigne que celui-ci est faible. Les conditions météorologiques du moment (anticyclone sur la mer du Nord, vent au Nord-Est depuis plusieurs jours) induisent des courants de dérive qui freinent le flot. Celui-ci devient alors plus faible que le jusant occasionnant alors un déplacement des eaux douces de l'Escaut beaucoup plus au Sud-Ouest que d'habitude. Il est tout à fait probable que la dessalure plus faible près des côtes s'explique de la même façon.

- A l'image des observations faites notamment à l'occasion de la campagne TiOx 10, un gradient prononcé de la charge particulaire en qualité et en quantité existe entre côte et large. En faisant exception du prélèvement 12 dont la teneur en M.E.S., excessive au vu des concentrations particulières, doit être due à une forte charge planctonique (période de bloom), nous constatons que les eaux de surface côtières sont deux fois plus turbides que celles du large. D'autre part si nous comparons la richesse moyenne de la matière en suspension en métaux traces x (soit X_p en ppb/MES en mg/l) pour les relevés côtiers 11, 13, 15 d'une part et 14 et 16 d'autre part, nous trouvons un appauvrissement relativement constant de la côte vers le large pour Fe, Ti, Al et Ca (respectivement 2,1; 2,0; 2,3 et 2,3) alors qu'il est plus prononcé pour le vanadium (3,1).

- Les concentrations en vanadium dissous évoluent peu d'un site d'échantillonnage à l'autre. La valeur trouvée en 11 (2,0 $\mu\text{g/l}$) s'harmonise avec celles obtenues à partir de prélèvements réalisés sur des sites voisins (1,9 et 2,0 $\mu\text{g/l}$ aux points 06s, 07s, et 08s tableau III,11). Notons aussi que la concentration relevée au point 12 est, parmi l'ensemble de nos dosages sur le littoral la plus faible trouvée en phase dissoute. Elle traduit la limite de l'influence par effet de dilution des eaux océaniques sur les eaux côtières plus contaminées. C'est d'ailleurs au même endroit qu'une salinité nettement plus forte avait été remarquée.

- La concentration en vanadium particulaire V_p reste remarquablement constante dans chacune des veines d'eaux étudiées et en accord avec les résultats des campagnes TiOx. Ainsi, pour la veine située plus au large (points 12, 14 et 16) V_p est très faible (0,1 $\mu\text{g/l}$) tout comme au point 19s (campagne TiOx 10) situé aussi à 4 milles des côtes, la teneur des particules en V_p est conforme dans le profil décroissant des teneurs observées depuis le rejet avec les campagnes TiOx = 64ppm en moyenne pour les points 06s, 07s et 08s (TiOx 0), 75ppm ici au point 11 proche.

Echantillon	Salinité			Mn dissous			V dissous (µg/l)			P			
	MES (mg/l)		pH	(µg/l)	Mn particulaire (µg/l)	Mn total (µg/l)	V dissous (µg/l)	V particulaire (µg/l)	V total (µg/l)	Fe _P (µg/l)	Ti _P (µg/l)	Al _P (µg/l)	Ca _P (µg/l)
11	34,17	6,70	8,40	13,7	2,8	16,5	2,0	0,5	2,5	105	14,4	160	681
12	34,48	24,40	8,48	2,6	0,8	3,4	1,6	0,1	1,7	31	4,5	51	164
13	34,08	5,60	8,45	24,9	4,2	29,1	2,1	0,9	2,6	123	14,5	177	744
14	34,19	2,15	8,40	14,5	1,1	15,6	2,1	0,1	2,2	23	2,8	32	124
15	33,91	6,80	8,32	26,0	4,7	30,7	2,3	0,6	2,9	135	15,9	206	749
16	32,68	3,40	8,47	8,4	1,2	9,6	1,8	0,1	1,9	24	3,3	36	141

TABLEAU (III,12) CAMPAGNE Dunkerque - Ostende (DOS 10)

Nous observons cependant un nouvel enrichissement en 13 (160ppm), très vite atténué (88ppm en 15). Or ce point est à proximité immédiate de la centrale thermique, qui est source de vanadium atmosphérique. Des retombées localement plus importantes conjuguées aux apports du canal exutoire et du bassin à flot que nous savons faibles mais qui n'ont pu être quantifiés (fig.III,6) expliquent cette teneur au point 13.

Enfin nous remarquons que le rapport Fe_p/V_p augmente considérablement: trouvé égal à 50 peu après la coprécipitation dans des échantillons prélevés près du rejet (04s, 04f et 04'f), puis plus loin entre 110 et 140 (TiOx 10), il est ici en moyenne égal à 300 ($b=88$). Nous avons émis l'hypothèse d'une précipitation lente de l'hydroxyde de fer pour expliquer l'augmentation du rapport entre les deux campagnes TiOx. Au vu des données de DOS 10, cette hypothèse devient peu plausible. En effet l'augmentation du rapport Fe/V par la précipitation progressive du fer ne permet pas d'expliquer que les rapports Fe/Al ou Fe/Ti restent constants dans les campagnes TiOx 10 et DOS 10 (respectivement $0,73\pm 0,10$ et $0,67\pm 0,04$ pour Fe/Al, $7,2\pm 1,1$ et $7,8\pm 0,7$ pour Fe/Ti). Aussi l'augmentation doit-elle être attribuée à une élimination progressive du Vp de la phase particulaire. L'étude des teneurs moyennes normalisées à l'aluminium (normalisation que nous justifierons au chap.IV) montre bien d'ailleurs que la déviation standard relative du rapport V/Al (30%) est beaucoup plus forte que celle des rapports Fe/Al (6%) ou Ti/Al (7%) et traduit donc le relargage d'une partie du vanadium particulaire.

En conclusion, nous rappellerons que, pour la zone littorale étudiée entre Calais et Ostende,

_ l'influence océanique n'est pas décelable en deça d'une distance de 4 milles des côtes (soit au niveau des bancs Dyck Occidental et Dyck central).

_ l'apport essentiel de vanadium pour les eaux côtières est lié au rejet de Tioxyde. Cet élément coprécipite immédiatement son arrivée dans le milieu marin avec les oxyhydroxydes de fer (à la différence du manganèse).

_ les concentrations élevées de vanadium qui en résultent varient beaucoup plus perpendiculairement à la côte que parallèlement. Ceci confirme l'écoulement des eaux le long des côtes, leur non miscibilité avec celles du large et le rôle de traceur que peut jouer le vanadium lorsque la fraction de vanadium particulaire est négligeable.

_ les variations de concentration affectent essentiellement la phase particulaire. Celle-ci d'une part se disperse mais aussi s'appauvrit en vanadium qui apparaît donc, au niveau particulaire, comme non conservatif.

BIBLIOGRAPHIE

ABDUL HALIM A.L., EVANS J.C., ROWLANDS C.C., THOMAS J.M. (1981). An EPR spectroscopic examination of heavy metals in humic and fulvic acid soil fractions.

Geochim. Cosmochim. Acta 45, 481-487

BAEYENS W., GILLAIN G., DECADT G., ELSKENS I. (1987). Trace metals in the earsten part of the North Sea: I. Analysis and short-term distributions.

Oceanol. Acta 10 (2), 169-179

BAEYENS W., GILLAIN G., RONDAY F., DEHAIRS F. (1987). Trace metals in the eastern part the North Sea. II. Flows of Cd, Cu, Hg Pb and Zn through coastal area.

Océanol. Acta 10, 301-309

BALISTRIERI L.S., MURRAY J. (1983). Metal solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants.

Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1091-1098

BUART-MENARD P., CHESSELET R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter.

Earth and Planetary Science Letters 42, 399-411

BURTON J.D. (1966). Some problems concerning the marine geochemistry of vanadium.

Nature 212, 976-978

CAMBRAY R.S., JEFFERIES D.F., TOPPING G. (1979). The atmospheric input of trace elements to the North Sea.

Marine Science Communications, 5 (2), 175-194

CAMBRAY R.S., JEFFERIES D.F., TOPPING G. (1975). An estimate of the input of atmospheric trace elements into the North Sea and the Clyde Sea.

AERE Harwell, Oxfordshire, R 7733.

DAMS R., DE JONGE J. (1976). Chemical composition of swiss aerosols from the Jungfrauoch.

Atmos. Envir. 10, 1079-1084

DUCE R.A., ARIMOIO R., RAY B.J., UNNI C.K., HARDER P.J. (1983). Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: concentrations, sources and temporal variability.

Journal of Geophysical Research 88, 5321-5342

DUCE R.A., HOFFMAN G.L. (1976). Atmospheric Vanadium transport to the ocean. Atmos. Envir. 10, 989-996

EHRHARDT M. (1983). Determination of particulate organic carbon and nitrogen In: methods of Seawater Analysis. Eds K. GRASSHOFF
Verlage Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, Nürnberg FRG, 269-276

FLAMENT P. (1985). Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques: apports au milieu marin du littoral Nord - Pas de Calais.
Thèse U.S.T.L.

FLAMENT P., LEPRETRE A., NOËL S., AUGER Y. (1987). Aérosols côtiers dans le Nord de la Manche.
Oceanol. Acta 10 (1), 49

GALLOWAY J.N., THORNTON J.D., NORTON S.A., VOLCHOR H.L. (1982). Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment.
Atmos. Environ. 16, 1677-1700

HEINDRYCKX R., DAMS R. (1974). Continental, marine and anthropogenic contributions to the inorganic composition of the aerosol of an industrial zone.
J. Radioanalyt. Chem. 19, 339-49

IFREMER (1989) CHAUSSEPIED M., ARNAL O., GROSSEL H., DELATTRE J.M., WARTEL M.
Le littoral de la Région Nord - Pas de Calais. Apports à la Mer.
Rapports Scientifiques et Techniques de l'IFREMER N° 15

L'HOPITAULT J.C. (1983). Influence du dragage des ports sur la pollution marine dans la Région Nord - Pas de Calais IPL

MAC INNES G. (1979). Multi-element survey: analysis of the first two years' results
Report LR 305 Warren Springs Laboratories, Dpt of Industry Stevenage

MARPLE V.A., LIU B.Y.H. (1974)

Characteristics of laminar jet impactors.

Environ. Sci. Technol., 8 (7), 648-654

MARTIN J.M., NIREL P., THOMAS A.J. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems.

Marine Chemistry 22, 313-341

MARTIN J.M., MEYBECK M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers.

Marine Chemistry 7, 173-206

MASON B. (1966). Principles of geochemistry.

3^e Ed. Wileyand Sons, New York

MOLLER U., SHUMANN (1970). Mechanisms of transport from the atmosphere to the earth's surface.

J. Geophys. Res. 75, 3013-3019

NIREL P., THOMAS A.J., MARTIN J.M. (1985). A critical evaluation of sequential extraction techniques. In: Proc. Seminar Speciation Fission Activation Products Environment.

NISSENBAUM A., SWAINE D.J. (1977). Organic matter - metal interaction in recent sediments: the role of humic substances.

Geochim. Cosmochim. Acta 40, 809-816

LOUDARI E., PROIX N. (1986). Les ports de Boulogne sur Mer et Calais.

Etude physicochimique et bacteriologique.

Rapport Institut Pasteur de Lille - USTL

OUDDANE B. (1990). Comportement des éléments mineurs et majeurs dans un milieu soumis à un fort gradient physicochimique: estuaire de la Seine
Thèse Université de Lille

PACZYNA J.M., SEMB. A., HANSEN J.E. (1984). Emission and long-range transport of trace elements in Europe.

TELLUS, 36 B, 163-178

PASCAL P. (1963). Nouveau traité de Chimie Minérale, MASSON et C^{ie},
Tome IX, p. 4

PEIRSON D.H., CAWSE P.A., CAMBRAY R.S. (1975). Chemical uniformity of
airbone particulate material and a maritime effect.
Nature, 251, 675-679

RAHN K.A. (1976). The chemical composition of the atmospheric aerosol
Technical Report. University of Rhode Island (USA),

RAPIN F., TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., CARIGNAN R. (1986). Potential artifacts
in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential
extraction procedure.
Environ. Sci. Technol. 20, 836-840

RENDELL P.S., BATLEY G.E., CAMERON A.J. (1980). Adsorption as a control of
metal concentrations in sediment extracts.
Environ. Sci. Technol. 14, 314-318

RILEY J.P. (1989).
Chemical Oceanography. Vol 9. Academic Press London

SEHMEL G.A., SUTTER S.L. (1974). Particle deposition rates on a water surface
as a function of particle diameter and air velocity.
J. Rech. Atmos. 8, 911-918

S.H.M. Service hydrographique de la Marine (1950).
Courants de marée dans la Manche et sur les côtes françaises de l'Atlantique
N° 550

SHIEH C.S., DUEDELL I.W. (1988). Role of amorphous ferric oxyhydroxide in
removal of anthropogenic vanadium from seawater.
Marine Chemistry, 25, 121-139

SKIKER M. (1989). Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit
du Pas de Calais
Thèse Université de Lille

SLINN S.A., SLINN W.G.N. (1981) Modeling of atmospheric particulate deposition
to natural waters in: Atmospheric pollutants in natural waters, Eisenreich S.J.
Ed., ANN ARBOR Science

STUMM W., MORGAN J.J. (1989). Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing Chemical equilibria in Natural Water.

Ed. John Wiley and Sons ISBN 0471 09173-1

SUGINAE A. (1984) Elemental constituents of atmosphere particulates and particle density.

Nature 307, 145-147

TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the speciation of particulate trace metals.

Analytical Chemistry, 51 (7), 844-851

TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. (1988). Partitioning of trace metals in sediments.

In: Metal Speciation: Theory, Analysis and Application (eds. J.R. KRAMER et H.E. ALLEN). Lewis Publishers, INC. Chelsea (Michigan), 183-194

WALSH P.R., DUCE R.A. (1976). The solubilization of anthropogenic atmospheric vanadium in seawater.

Geophysical Research Letters 3 (7), 375-378

WARTEL M., SKIKER M., AUGER Y., BOUGHRIET A., PUSKARIC E. (1990).

Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater: assessment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn - Distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ particles.

Marine Chemistry sous presse

WIKANDER G., NORDEN B. (1988). Investigation of paramagnetic species in peat.

Soil Science 145, 289-297

CHAPITRE IV

LE VANADIUM EN MER DU NORD

Peu de données, à notre connaissance, sur le vanadium dissous en mer du Nord ont été publiées. Seuls VAN DER SLOOT et al. en 1985, ont étudié l'évolution des teneurs de ce métal, sur la côte Est, (à l'embouchure du Rhin et de l'Escaut et en mer de Wadden) ainsi que près des côtes anglaises. Leurs études montrent, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, que la concentration en vanadium particulaire devient faible et souvent négligeable devant celle en vanadium *dissous* quand on s'éloigne du littoral. Le vanadium dissous peut donc être utilisé comme un traceur conservatif, employé pour différencier des masses d'eaux, et valider ainsi des modèles physiques de courants en milieu marin.

Notre étude s'est donc portée sur la mer du Nord en juillet 1988 lors de la mission TRAMANOR. Cette campagne organisée par le C.E.A. avait pour but de suivre et donc d'étudier le devenir des éléments radioactifs rejetés par l'usine de retraitement de combustibles irradiés de la Hague.

4.1. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA MER DU NORD

La mer du Nord (figure IV.1) est un bassin de forme rectangulaire, peu profond (moyenne 80 mètres), d'aire 575.000 km² et de volume 40.300 km³ (ICES 1983). Elle est soumise aux influences océaniques par le Nord (40.000 km³/an entre les Shetland et la Norvège, 9.500 km³/an entre les Orcades et les Shetland et 1000 km³/an par le détroit de Pentland), et d'une façon bien moindre par le détroit du Pas-de-Calais (4.900 km³/an).

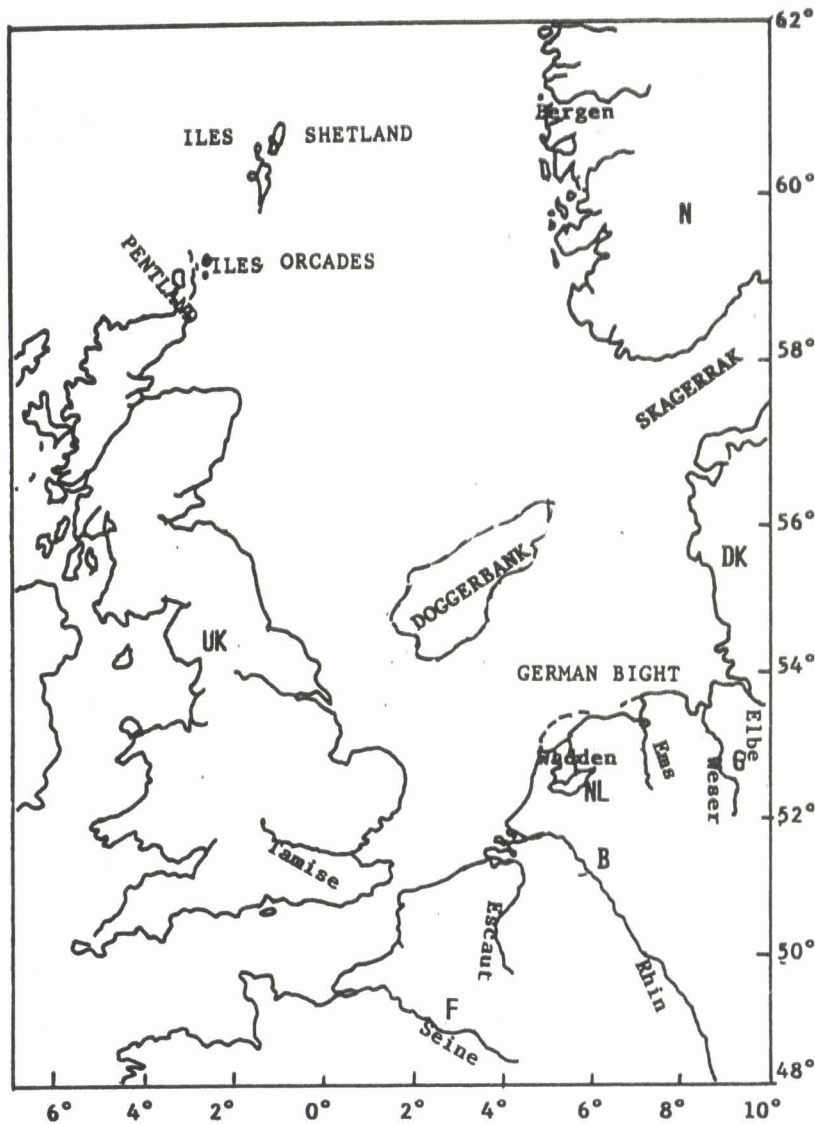


FIGURE IV.1:
la mer du Nord

Elle est fortement influencée par des apports terrigènes venant des pays limitrophes c'est à dire la France, la Belgique, les Pays-Bas, l'Allemagne, le Danemark, la Norvège, et la Grande-Bretagne. Elle reçoit les eaux des fleuves Rhin, Elbe, Weser, Ems, Tamise et Escaut (un volume annuel d'environ $400 \text{ km}^3/\text{an}$). A ces apports il faut ajouter ceux de la mer Baltique (environ $1700 \text{ km}^3/\text{an}$) à travers le Skagerrak où l'on trouve les plus grandes profondeurs (700 mètres environ). Le profond courant d'advection de la mer du Nord vers la mer Baltique représente un volume approximatif de $1200 \text{ km}^3/\text{an}$, ce qui signifie qu'un flux d'eau douce de $500 \text{ km}^3/\text{an}$ provient de la mer Baltique (CARLSON, 1986).

Trois articles décrivent l'océanographie physique de la mer du Nord (HILL, 1978; LEE, 1980; OTTO, 1983) et un livre est consacré à sa pollution (SALOMONS et al., 1988).

De nombreux essais ont été faits dans le passé pour diviser les eaux selon leurs sources ou leurs propriétés. Ainsi LEE en 1980 propose une classification en six zones (Nord-Atlantique, détroit du Pas-de-Calais, Skagerrak, côtes écossaises, côtes anglaises et plateau continental). Une division en 9 boîtes prenant en compte les conditions hydrodynamiques et biologiques a été élaborée par le groupe d'études ICES en 1983 (figure IV.2a). Des flux d'échange entre ces différentes boîtes ont été calculés. Ces flux exprimés en millions de m^3 par seconde sont représentés sur la figure IV.2b.

Les marées sont engendrées par celles de l'océan Atlantique. Les ondes de marée pénètrent dans la mer du Nord par le Nord et la Manche et effectuent une rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

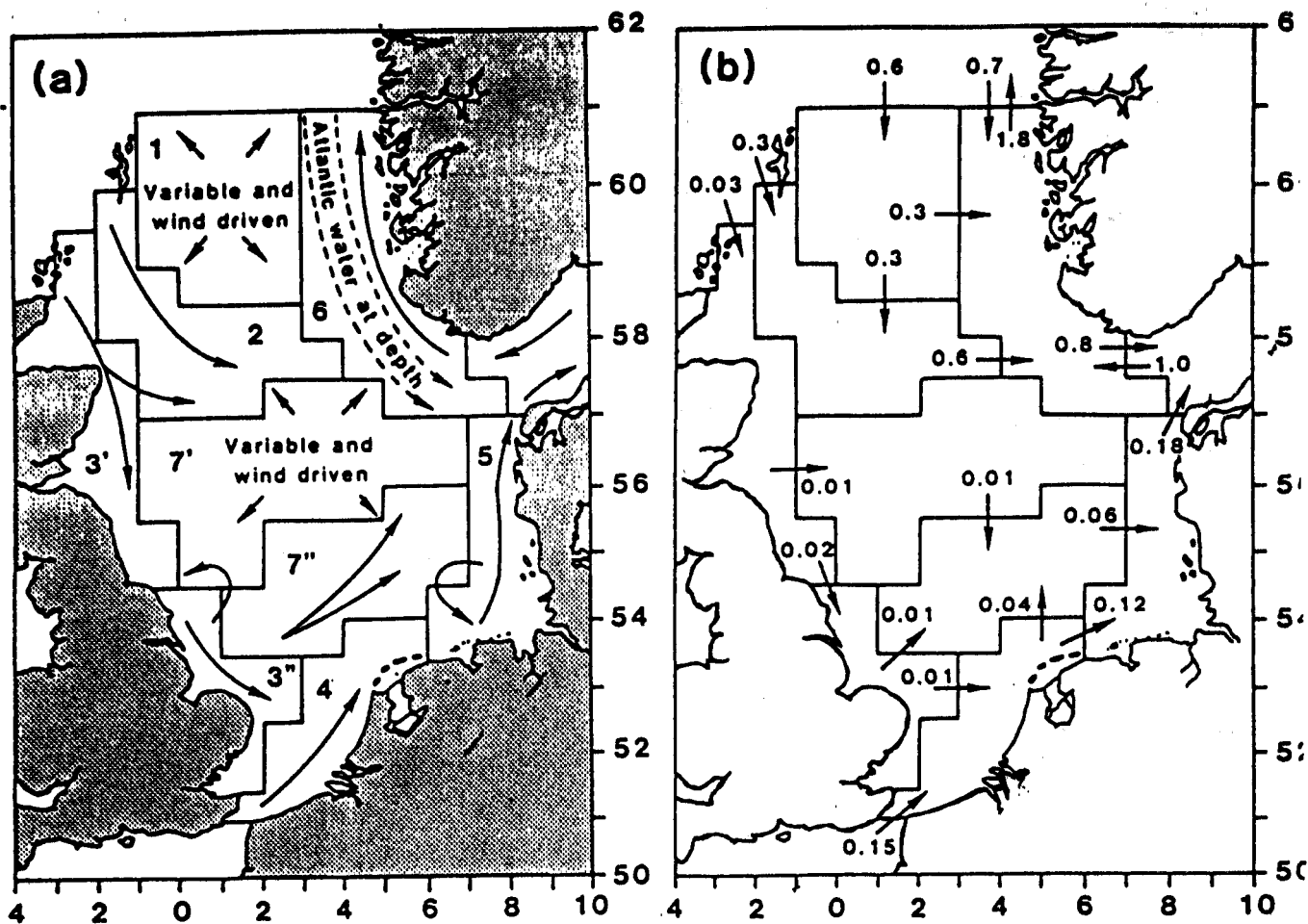


FIGURE IV.2a: découpage de la mer du Nord en boîtes et courants d'après ICES 1983

FIGURE IV.2b: flux à travers les boîtes (millions de m^3/s)

4.2. CAMPAGNE TRAMANOR

Cette campagne s'est déroulée du 5 au 31 juillet 1988 à bord du navire océanographique CRYOS, avec une escale les 19 et 20 juillet à Bergen. Durant la mission, la salinité et la température étaient mesurées en continu par le laboratoire de Radioécologie Marine de la Hague. Plus de 250 échantillons ont été prélevés par ce même laboratoire, afin de mesurer les radioéléments dissous: le ^{125}Sb caractéristique de la Hague, le ^{134}Cs et le ^{137}Cs dont le rapport est différent dans les rejets de l'usine de la Hague et ceux de l'usine de Sellafield (côte ouest du centre de la Grande Bretagne).

Pour notre part, nous avons prélevé 22 échantillons d'eau en surface et 30 à différentes profondeurs et localisés sur 6 endroits (pts 86, 106, 117, 136, 142, 153).

La localisation de ces sites de prélèvements est représentée sur la figure IV.3.(cf page 155) . Pour chaque échantillon, ont été déterminés:

- Le vanadium et le manganèse (dissous-particulaire).

Pour le dosage du vanadium dissous, l'eau filtrée est acidifiée à $\text{pH}=4$ et passée sur la résine, aussitôt après le prélèvement. La résine seule, est ramenée au laboratoire. Dans le cas du manganèse, l'eau est acidifiée à $\text{pH}=1$ et conservée dans un endroit frais jusqu'à l'analyse réalisée au laboratoire.

- L'alcalinité et le pH.

Ils sont mesurés sur le bateau, aussitôt après le prélèvement.

- Les éléments majeurs Ca^{++} , Mg^{++} , S total.

Ils sont analysés par I.C.P.-A.E.S. au laboratoire dans le même échantillon servant à l'analyse du manganèse.

- Les métaux Fe, Al, dans la phase particulaire.

4.3. LE VANADIUM DISSOUS EN MER DU NORD

Deux séries de prélèvements ont été réalisées, les uns en surface, les autres à différentes profondeurs. Nous étudierons donc successivement les deux séries d'échantillons.

4.3.1. Prélèvement de surface

4.3.1.a. Evolution des différents paramètres étudiés

- * Le vanadium dissous

La comparaison des résultats de l'analyse du vanadium dissous dans les 22 échantillons prélevés, montre que l'on peut diviser cet ensemble en 4 groupes (figure IV.4)

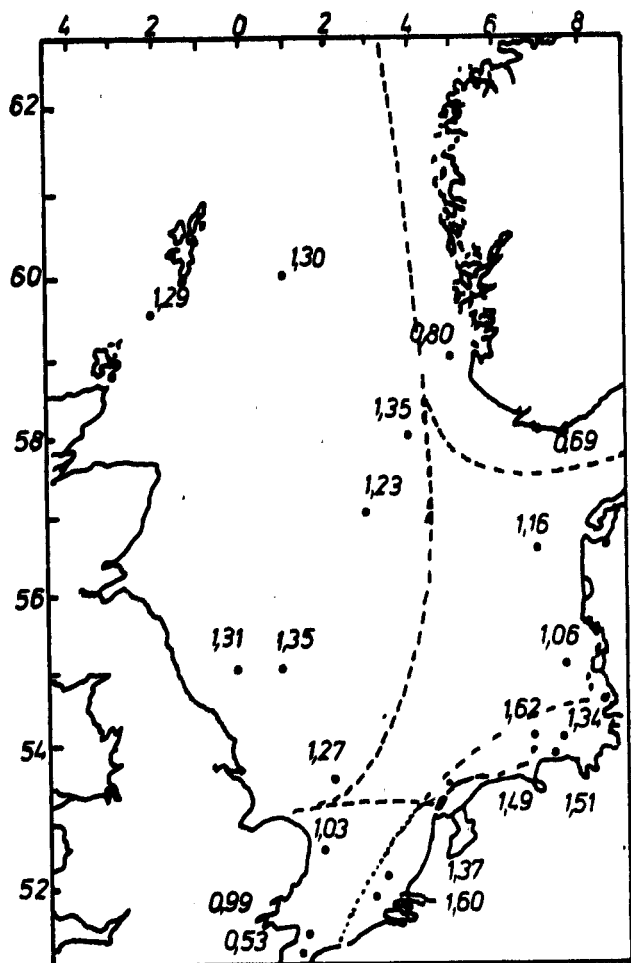


FIGURE IV.4:
teneur en Vanadium des
eaux de surface (en µg/l)

- L'entrée de la Manche (pts 248,253,39) dont la concentration en vanadium est inférieure ou égale au µg/l
 - La mer Baltique et les eaux proches, c'est à dire bordant les côtes norvégiennes (pts 106, 153) dont la concentration en vanadium n'atteint pas le µg/l
 - La mer du Nord occidentale, centrale et septentrionale (pts 54, 85, 86, 117, 136, 142, 180) de concentration en vanadium comprise entre 1,27 et 1,35 µg/l. Au large des côtes du centre de l'Angleterre, VAN DER SLOOT et al. observent des valeurs comprises entre 1,2 et 1,4 µg/l.
 - La mer du Nord orientale, le long des côtes belges, hollandaises et allemandes (pts 30, 32, 65, 66, 67, 210, 230) dont les teneurs en vanadium sont plus élevées, comprises entre 1,34 et 2 µg/l.
- Signalons que VAN DER SLOOT et al. en 1985 observent des teneurs en vanadium comprises entre 0,7 et 3,2 µg/l en mer de Wadden hollandaise, 1,25 et 3 µg/l respectivement dans et au large du Rhin et 1,01+/- 0,15 dans l'Escaut.

Quelques points (39,97,161) se situent aux zones charnières.

• Le manganèse dissous

Sur les mêmes échantillons, le manganèse a été analysé. On peut encore observer les quatre zones, avec néanmoins un déplacement vers le Nord de la limite entre la Manche et la mer du Nord occidentale. L'ordre des teneurs est différent puisque les plus faibles valeurs sont observées dans le Nord-Ouest de la mer du Nord et des valeurs plus élevées en mer Baltique. Globalement les valeurs mesurées sont du même ordre que celles publiées par LEE et RAMSTER en 1981 et reportées sous forme de courbes d'isoconcentration sur la figure IV.5 ou dans le tableau IV.1.

Le long des littoraux hollandais et allemand on observe ponctuellement des valeurs très élevées dues aux rejets des fleuves. Il existe près de la Weser une usine de dioxyde de titane qui rejette 20 à 30.000m³ d'eaux polluées par jour (GROTJAHN et MICHAELIS, 1985). Dans ces rejets le rapport Mn/V peut être, d'après les mêmes auteurs, supérieur à 3. Les fortes valeurs de manganèse et de vanadium dans le sud du German Bight proviennent donc probablement de cette source. (pt 66 Mn/V=5,6; pt 97 Mn/V=7,8). Le point 161, quoique très éloigné, peut encore être sous cette influence. La teneur en manganèse des eaux est encore de 2,41 µg/l alors qu'en mer Baltique au point 106, elle est de 1,6 µg/l. Les rapports Mn/V sont cependant très voisins (2,1 et 2,33).

GERMAN BIGHT	4,9 (0,9-53) 3,7 (0,9-24) 10 2,41;3,38;7,56;8,37	Schmidt 1976 Schmidt 1980 Schonfeld et coll 1988 Nos resultats
SOUTHERN BIGHT	0,76 (0,61-1,01) 0,74;0,88	Kremling 1985 Nos resultats
COTES ECOSSAISES	0,34 0,52 0,86 1,07 0,47	Kremling et Hydes 1987 Kremling 1985 Nos resultats Nos resultats Nos resultats
EAUX CENTRALES	0,31 0,35 0,37 0,29 0,46	Jones et Jeffries 1983 Kremling 1985 Kremling et Hydes 1987 Nos resultats Nos resultats

TABLEAU IV.1: Teneurs en manganèse dissous (µg/l) en mer du Nord

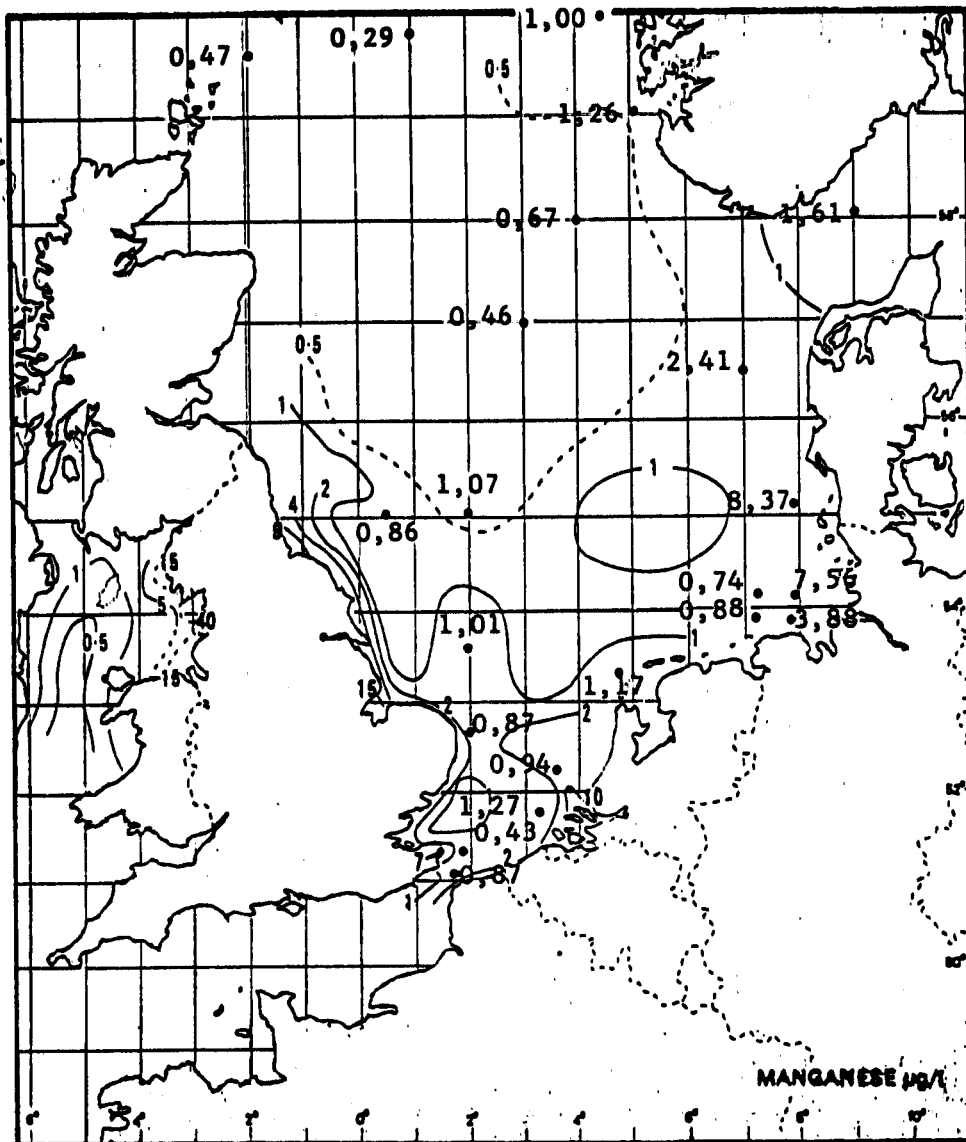


FIGURE IV.5:

teneurs en manganèse dissous dans les eaux de surface
_ courbes d'isoconcentration d'après LEE et RAMSTER (1981)
_ chiffres d'après nos résultats

• La salinité

Contrairement aux mesures de vanadium, les mesures de salinité qui ont été réalisées par le laboratoire de Radioécologie Marine permettent de partager la mer du Nord en 3 régions (figure IV.6). Les eaux provenant de la Manche se confondent avec celles du Sud de la mer du Nord.

Les eaux côtières de la Hollande et de l'Allemagne, ont toutes une légère dessalure et sont donc sous influence anthropique, ce qui est en accord avec les fortes valeurs des concentrations métalliques.

Le point 39, en face de Lowestoft, montre une légère influence fluviale d'origine probable, la Tamise. Cette dilution par l'eau douce n'est pas suffisante cependant pour expliquer le déficit en vanadium à ce point, par rapport aux eaux des latitudes plus élevées.

La salinité est un très bon traceur des eaux de la mer Baltique puisque dans le Skagerrak entre la Norvège et le Danemark les eaux de surface ont une salinité de 25,08 (pt 106). Ces eaux se dirigent vers le Nord en longeant les côtes de Norvège. Le point 172 dont l'analyse du vanadium n'avait pu être réalisée est d'après les valeurs de salinité encore sous l'influence de la mer Baltique. La mer du Nord se vide donc, au moins en partie par ce couloir.

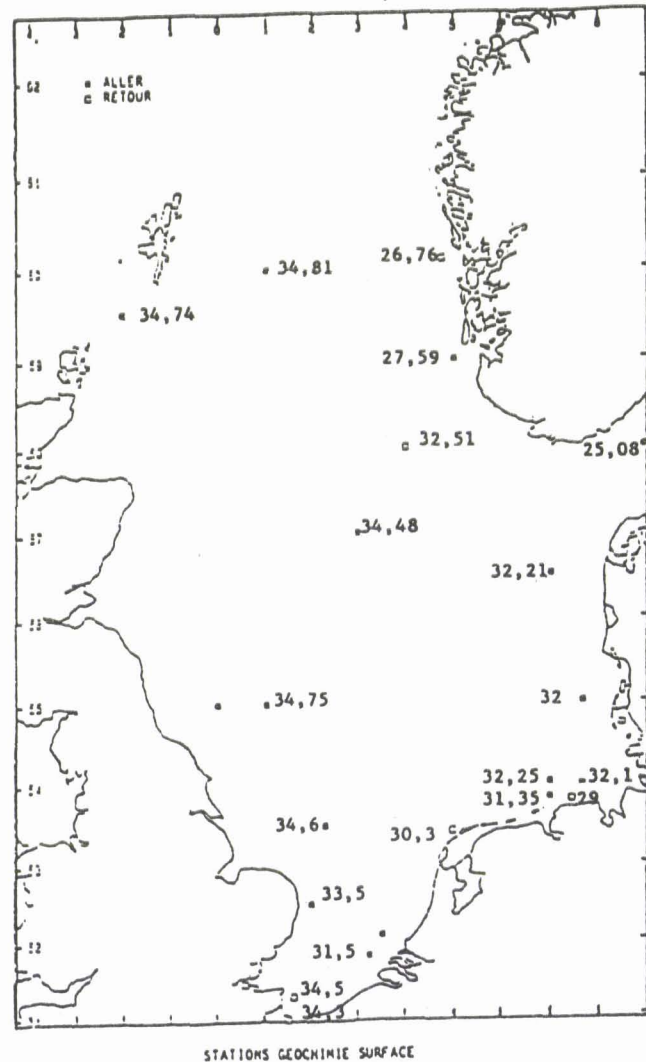


FIGURE IV.6:
salinité des eaux de surface

Les mesures de salinité ne permettent pas de trancher si le point 161 est sous l'influence de la mer Baltique ou des eaux côtières allemandes et danoises. Les fortes valeurs en manganèse seraient plutôt en faveur de cette dernière hypothèse.

• L'alcalinité

Les autres paramètres mesurés varient moins, et ne permettent pas d'en déduire aussi facilement une répartition des eaux en différents groupes.

Pour l'alcalinité, seule la mer Baltique se caractérise par une alcalinité plus basse, en raison de teneurs en carbonate plus faibles (2,05mmol/l). Ainsi, dans la mer Baltique, une grande partie du carbonate particulière est apportée par la mer du Nord. BERNARD et al., en 1985, observent une corrélation positive entre l'abondance des particules de calcite et la salinité. L'influence de la mer Baltique est aussi observée au point 172 par ce paramètre, puisque l'alcalinité n'est encore que de 2,12 contre 2,35-2,60 dans les autres régions. La valeur de 2,49 au point 161 montre que l'influence de la mer Baltique en ce lieu est faible, et que ces eaux sont plutôt influencées par celles du German Bight. L'alcalinité au point 180 est légèrement plus faible, ce qui laisse présumer là, au contraire à une légère influence de la mer Baltique.

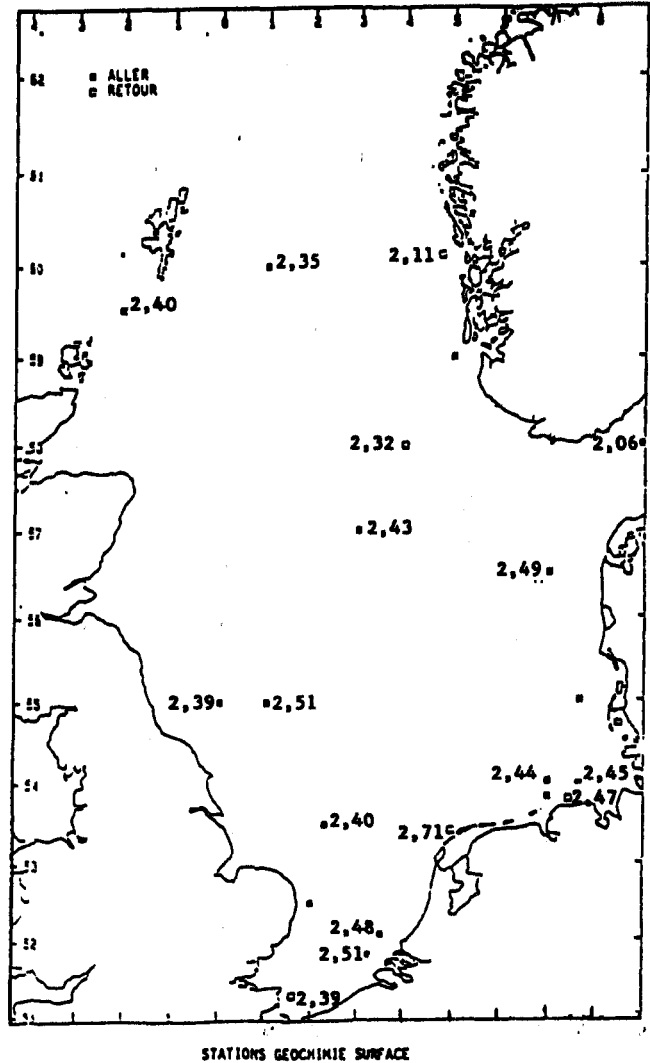


FIGURE IV.7 :
alcalinité des eaux de surface en mmole/l

Les valeurs de l'alcalinité le long des côtes hollandaises et allemandes sont légèrement supérieures, en particulier celle près du sud de la mer de Wadden (pt 230), à celles des autres régions. Cet excès pourrait être attribué à une augmentation de la minéralisation de la matière organique apportée par la mer de Wadden. DE JONGE et POSTMA en 1974 expliquent, à l'aide de cette hypothèse, les grandes valeurs de sels nutritifs, en particulier de phosphates, trouvées dans cette région. Ces grandes quantités de sels nutritifs seraient responsables du bloom de microalgues et des phénomènes d'eutrophisation observés en juin 1988.

• Le pH

Les valeurs de pH semblent varier plus ou moins arbitrairement. Elles sont généralement plus importantes près des côtes (fig IV.8). Cette augmentation pourrait être aussi attribuée à une minéralisation de la matière organique, dont la concentration, comme nous le verrons plus loin, est plus élevée près des côtes.

• L'oxygène

Les teneurs en oxygène varient de 4,67 à 6,59 meq/l, la valeur la plus faible se trouvant dans le German Bight. Ceci est donc aussi en accord avec l'eutrophisation observée dans cette région, le mois précédent cette campagne. Pour beaucoup d'échantillons, la teneur trouvée doit dépendre fortement de l'état d'agitation de la mer, puisque les prélèvements sont effectués de 20 à 50 centimètres environ sous le niveau de la mer et les variations ne sont pas significatives.

• Le carbone organique dissous

Comme pour le pH, les concentrations en carbone organique dissous sont plus faibles au large que près des côtes (fig. IV.9). Trois valeurs sont supérieures aux autres. La première au point 161, la plus élevée (5,3 ppm) peut être une conséquence du bloom de microalgues au large du Danemark en juin 1988. En effet, une partie de la production primaire est libérée, comme le carbone organique dissous, par excrétion directe ou sécrétion de molécules extracellulaires.

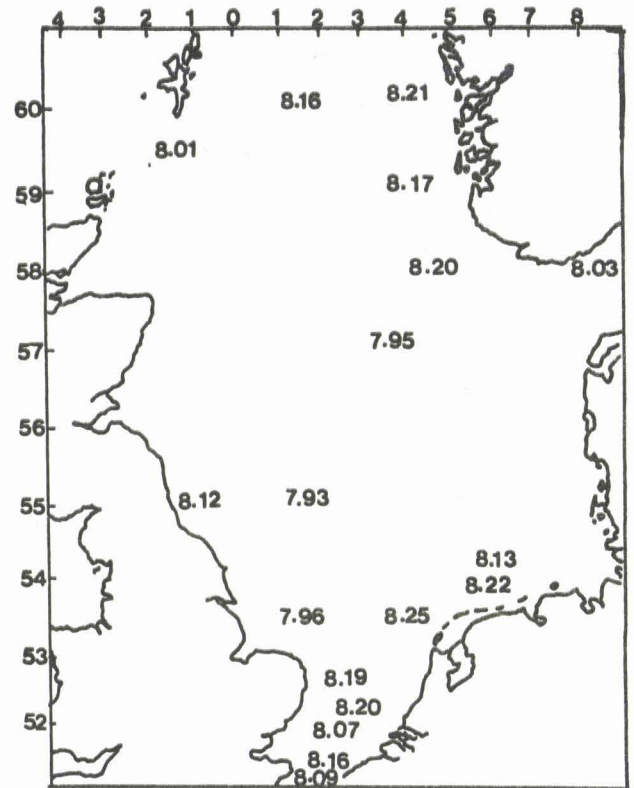


FIGURE IV.8: pH des eaux de surface

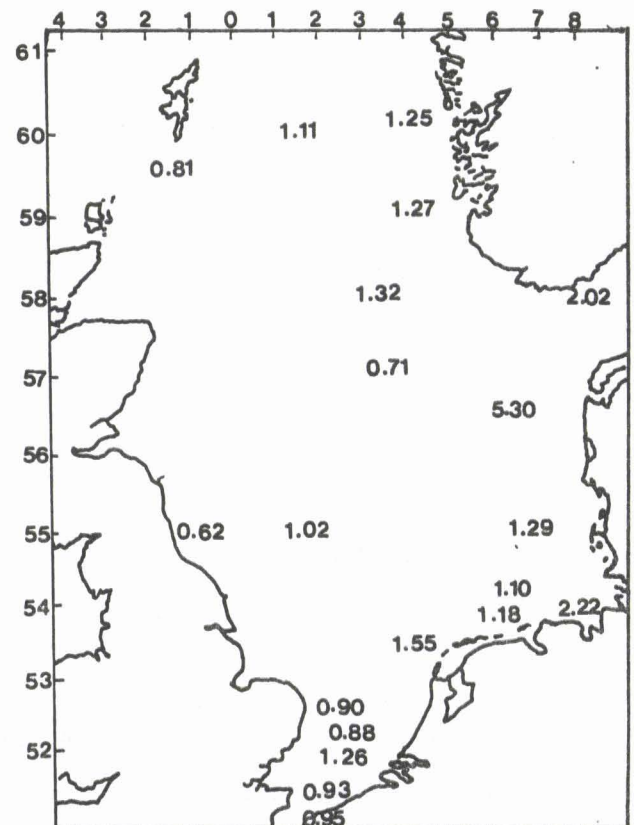


FIGURE IV.9: carbone organique dissous dans les eaux de surface (en ppm)

Ces matières pourraient ensuite être minéralisées par le bactérioplancton. Cette augmentation du carbone organique dissous suit donc généralement la mort du phytoplancton.

La seconde valeur concerne le point 210 à la sortie de la Weser. Il est connu que les rivières sont pour l'océan, la source principale du carbone organique dissous. Ainsi d'après MEYBECK, la concentration de la matière organique en rivière, qui dépend des conditions environnantes, varie de 1 à 20 mg.

Enfin la troisième valeur élevée concerne la mer Baltique, et son influence sur les points 153, 172 et aussi, comme nous l'avons déjà vu avec l'alcalinité, sur le point 180.

En conclusion, l'étude du vanadium et des différents paramètres mesurés durant cette campagne permet de diviser la mer du Nord en 3 ou 4 zones:

- La région contigüe à la mer Baltique et septentrionale Est
- La partie Sud orientale
- La partie Sud jouxtant la Manche
- La partie centrale et du Nord-Ouest

Le paramètre salinité ne permet pas de différencier les deux dernières zones.

4.3.1.b. Relation entre les différents paramètres

La comparaison entre les différents paramètres devrait permettre de confirmer la division en parties de la mer du Nord.

* Vanadium-salinité

Nous avons représenté sur la figure IV.10 la variation des teneurs en vanadium en fonction de la salinité. On retrouve les quatre zones définies précédemment:

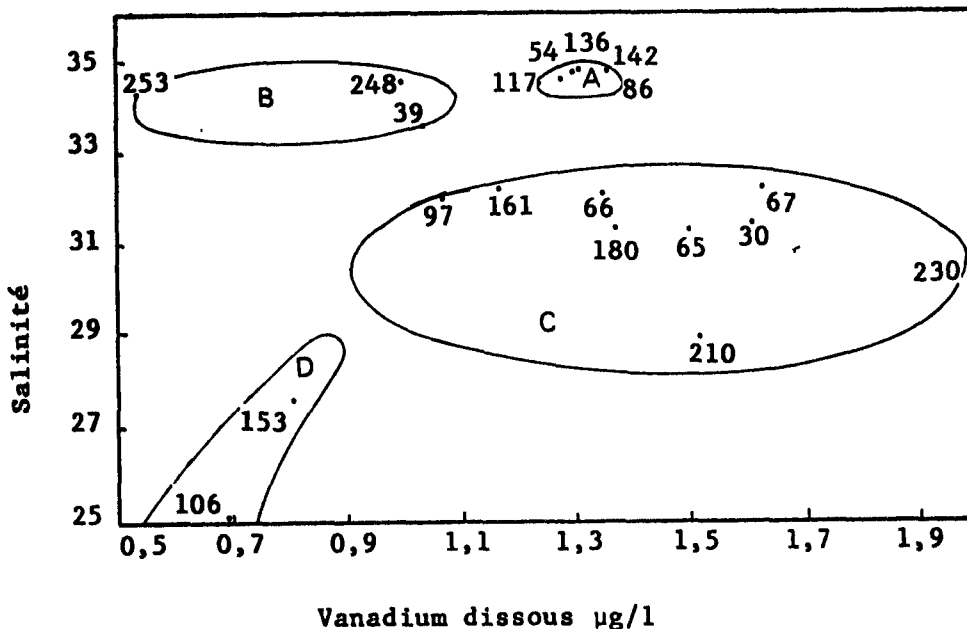


FIGURE IV.10: vanadium dissous en fonction de la salinité

Les points 54, 86, 117, 136 et 142 (groupe A) se retrouvent très groupés, ce qui montre l'homogénéité des eaux de la mer centrale et du Nord.

Les points 106 et 153 (groupe D) sont très marqués par la mer Baltique. La droite reliant ces deux points est dirigée vers les points précédents, ce qui montre que les eaux au point 153 sont un mélange des eaux de la mer Baltique et de la mer centrale.

Les points 253, 248 et 39 (groupe B) représentent les eaux provenant de la Manche. Le point 39 pourrait être influencé par des eaux douces venant du sud de l'Angleterre. Il ne peut pas être rattaché au groupe "A" puisque si l'on multiplie la concentration du vanadium par le rapport des salinités, ce point n'atteint pas le groupe "A". Ces eaux font donc bien partie du groupe "B" (figure IV.11). Les eaux de la Manche occidentale (point 248) sont plus riches en vanadium que celles de la Manche orientale (point 253). Cette constatation avait déjà été observée sur des prélèvements réalisés lors d'autres campagnes en Manche.

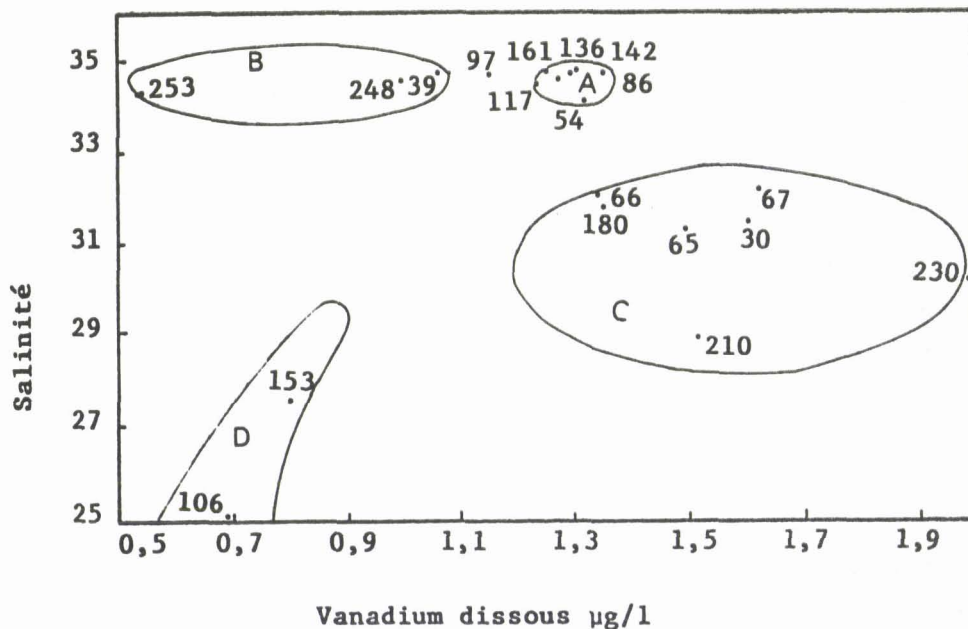


FIGURE IV.11: vanadium dissous en fonction de la salinité
les pts 39,97,161 sont ramenés à la salinité du groupe "A"

Les autres points 30, 65, 66, 67, 180, 210, et 230 (groupe C) sont beaucoup plus dispersés et dépendent fortement des apports côtiers. On peut se demander si les points 97 et 161 font bien partie de ce groupe. Si on les ramène à la salinité du groupe "A" le point 161 se déplace dans ce groupe (fig IV.11). Ces eaux proviendraient donc de la partie centrale de la mer du Nord (groupe A), la légère dessalure s'expliquerait par les apports fluviaux.

Quant au point 97 qui se trouve entre les groupes "A" et "B", il subirait à la fois l'influence des eaux de la Manche, du centre de la mer du Nord et l'influence d'apports côtiers. Ces hypothèses sont en accord avec le modèle mathématique de déplacement des masses d'eaux de PINGREE et GRIFFITHS (figure IV.12) réalisé pour des vents venant du Sud-Ouest, conditions météorologiques que nous avons rencontrées lors de cette campagne.

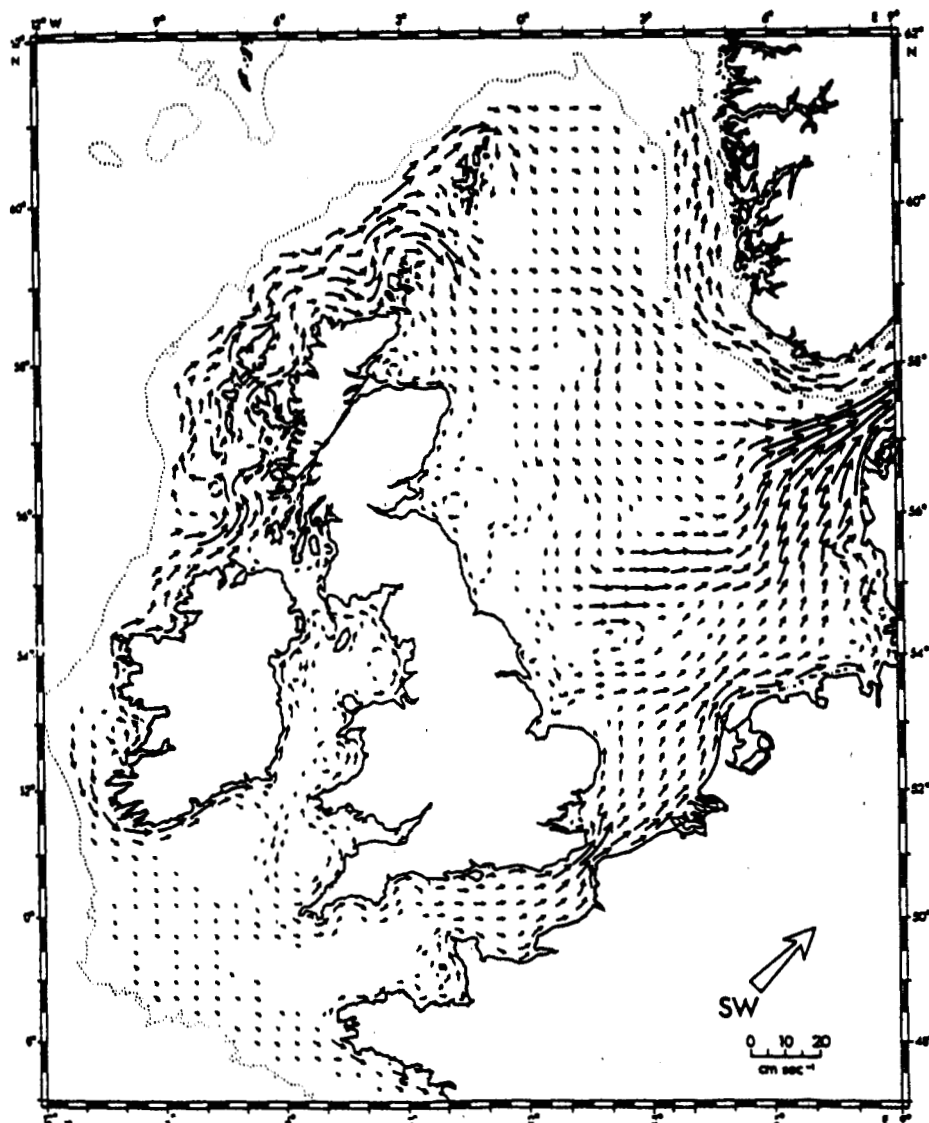


FIGURE IV.12: modèle mathématique de déplacement des masses d'eaux avec un vent de sud ouest d'après PINGREE et GRIFFITHS (1980)

• Salinité-manganèse

Le graphe salinité-manganèse donne moins d'informations (figure IV.13). Les eaux provenant de la mer Baltique sont bien individualisées (ensemble D). Le point 172 dont le vanadium n'avait pu être déterminé est, comme le laissait prévoir la salinité, sous l'influence de ces eaux. Les eaux, près des côtes de l'Angleterre, se regroupent (ensemble E). Les autres prélèvements de la mer centrale et septentrionale sont regroupées avec celle de la Manche orientale (ensemble F).

Les autres points dépendent fortement d'influences locales et ne peuvent plus être regroupés. Nous n'avons pas représenté les plus fortes valeurs en manganèse, pour une plus grande clarté de la figure.

Le manganèse s'avère donc un traceur nettement moins intéressant que le vanadium. Ceci peut s'expliquer par sa plus grande réactivité et donc sa plus grande affinité pour la phase particulaire.

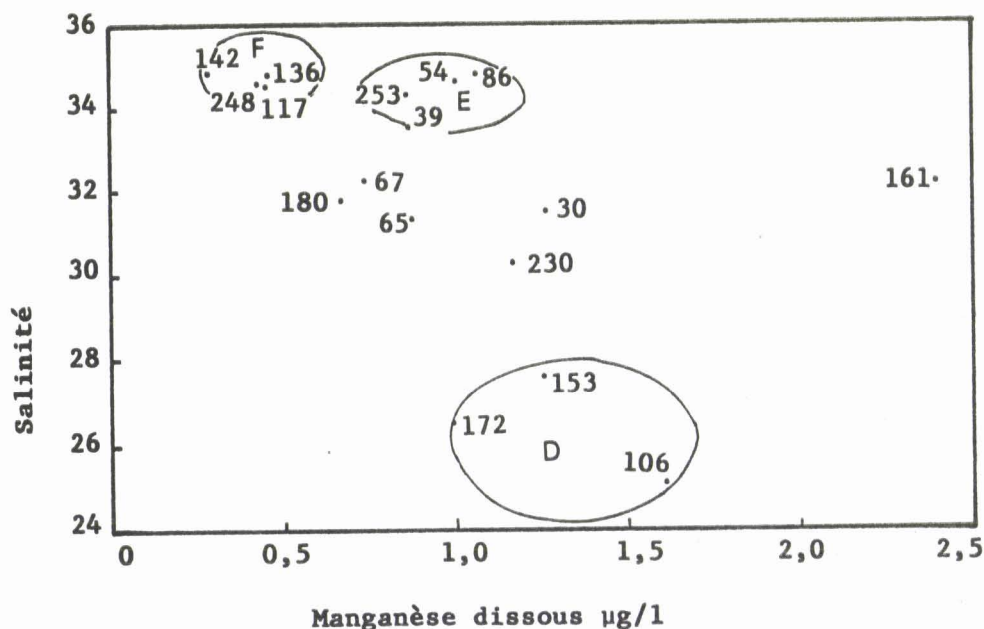


FIGURE IV.13: manganèse dissous en fonction de la salinité

Les réactions d'échange du Mn entre les phases soluble et particulaire sont compliquées et dépendent fortement de la teneur en calcite dans l'eau de mer. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une grande partie du manganèse se trouve sous la forme d'oxyde de manganèse MnOOH au sud de la mer du Nord alors que près de Boulogne, SKIKER en 1989 a montré que le manganèse particulaire était principalement associé (à 80%) au carbonate de calcium. La répartition des ensembles dépend donc principalement de la nature des particules. Le vanadium se révèle donc un meilleur traceur des masses d'eaux.

• Vanadium-antimoine

Dans une dernière étape, nous avons comparé la distribution des eaux de surface en fonction des teneurs en ^{125}Sb et en vanadium. Les résultats sont représentés sur la figure IV.14.

Les eaux de la Manche sont marquées par la présence de ^{125}Sb rejeté par l'usine de La Hague. Leur remontée en mer du Nord se fait donc le long des côtes belges, hollandaises, allemandes et danoises (activités $>20\text{mBq/l}$).

Les eaux atlantiques pénétrant par le N-O entre le Nord de l'Ecosse et les Shetlands se caractérisent par des activités très faibles (voisines de 3 mBq/l).

Remarquons que la zone de mélange entre ces deux masses d'eaux, représentée sur la figure IV.14 par la partie claire avec des structures tourbillonnaires A1, A2. et B est extrêmement étroite.

A hauteur des côtes norvégiennes, les eaux à l'ouest de l'isohaline 30‰ ont des activités en ^{125}Sb voisines de 6mBq/l , ce qui tend à prouver une influence de la Manche jusque dans cette zone.

La distribution de l'antimoine 125 dans les eaux de surface permet de distinguer les mêmes masses d'eaux que précédemment. Notre étude réalisée à l'aide de traceurs stables est en accord avec celle des traceurs radioactifs. La similitude de distribution de l'antimoine 125 et du vanadium était prévisible, ces deux métaux se trouvant principalement sous forme dissoute et sous forme anionique dans le milieu marin.

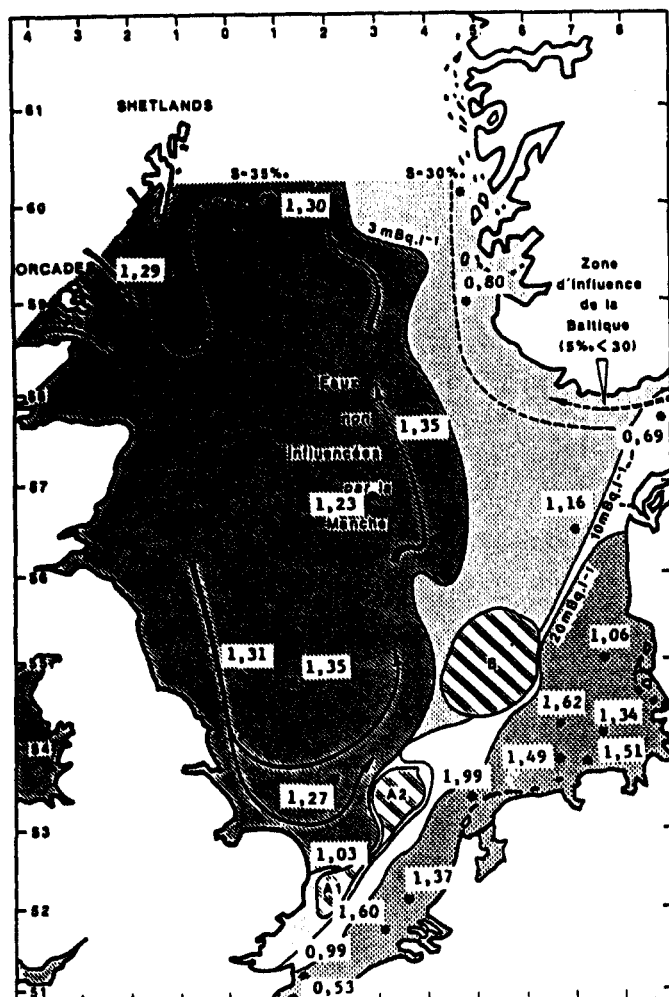


FIGURE IV.14:

Teneurs en vanadium dissous et en antimoine 125 dans les eaux de surface de la mer du Nord.

(^{125}Sb a été déterminé par le laboratoire de Radioécologie Marine).

V (chiffres sur fond blanc) en $\mu\text{g/l}$

Sc (différentes zones grisées) en mBq/l

Remarques:

- Les teneurs en V des eaux centrales de la mer du Nord sont comprises dans une gamme très étroite $1,31 \pm 0,04 \mu\text{g/l}$.
- Celles des eaux de la Manche sont plus faibles (0,5 et 0,9 $\mu\text{g/l}$), excepté près des côtes françaises, belges, hollandaises et allemandes où les valeurs augmentent par les apports anthropiques. Cette pollution diminue au point 97, en raison d'une dilution par les eaux de la Manche qui ont suivi un chemin plus éloigné des côtes.
- Les points 106 et 153 (0,69 et 0,8 $\mu\text{g/l}$) sont quant à eux caractéristiques de la Baltique. Signalons que ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles obtenues par PRANGE et al. Il faut remarquer que leurs prélèvements sont effectués à l'intérieur de la mer Baltique.

Nous constatons donc que toutes les valeurs trouvées sont plus basses que celles citées dans la littérature pour l'océan Atlantique.

JEANDEL et al. en 1987 puis SHERRELL et al. en 1988 trouvent par exemple près du Détroit de Gibraltar des valeurs respectivement de $1,75 \pm 0,15$ et $1,68 \mu\text{g/l}$. Enfin MIDDELBURG en 1988 trouve une concentration de $1,59 \mu\text{g/l}$. Il semble donc que les eaux de l'Atlantique s'appauvrissent en vanadium en pénétrant dans la mer du Nord. Ce phénomène est aussi observé par JEANDEL lors du mélange des eaux atlantiques et pacifiques et de plus par SHERRELL lors du mélange des eaux atlantiques et de la Méditerranée près du détroit de Gibraltar.

Toutes ces eaux ont pour origine l'océan Atlantique, le passage par la Manche ou un va-et-vient dans la Baltique les appauvrit en vanadium.

Nous ne connaissons pas actuellement la raison de cet appauvrissement, mais nous essaierons dans le dernier paragraphe d'apporter des éléments de réponse.

Cette particularité permet au vanadium d'être un bon traceur des masses d'eaux de la mer du Nord.

4.3.2. Prélèvements à différentes profondeurs

Les prélèvements ont été effectués à l'aide de 6 bouteilles "Niskin" placées sur une rosette et descendues à l'aide du treuil du bateau. La salinité, la température et la profondeur étaient mesurées à l'aide de sondes placées sur la rosette. Les eaux étaient filtrées sous pression d'air comprimé. L'alcalinité et le pH ont été déterminés sur le bateau, aussitôt après le prélèvement, sur les eaux non filtrées. Le manganèse et le vanadium dissous ont été analysés, comme pour les eaux de surface.

Six profils ont été réalisés (*cf carte page 155*):

- Pt 86 au large des côtes écossaises
- Pt 106 à l'entrée de la mer Baltique
- Pt 117 au centre de la mer du Nord
- Pt 136 entre les îles Orcades et Shetland
- Pt 142 entre les îles Shetland et la Norvège
- Pt 153 au large de Bergen en Norvège

Nous avons représenté pour chaque point l'évolution des paramètres mesurés (salinité, température, vanadium dissous, manganèse dissous, oxygène, alcalinité, et pH) en fonction de la profondeur dans les 6 figures numérotées de IV.15 à IV.20.

• Température

CARLSON en 1986, signale qu'il y a de fortes différences saisonnières dans la structure verticale de la colonne d'eau de la mer du Nord. Si les eaux sont mélangées durant l'hiver, elles se divisent en deux zones, l'une mixte, l'autre stratifiée pendant l'été. Excepté dans les régions Nord de la Manche et le voisinage des côtes qui restent toujours homogènes, toutes les autres zones développent une forte thermocline, à partir de juin jusqu'à novembre. La couche de fond dans tous les cas n'a aucun contact avec l'atmosphère. Cette stratification peut entraîner une circulation de l'eau en deux couches de sorte que les courants résiduels peuvent être différents dans la couche supérieure et inférieure. Les deux couches se trouvent ainsi séparées l'une de l'autre par suite de l'absence d'un échange vertical entre les eaux. La stratification est généralement détruite par les tempêtes, ainsi que les baisses de température, facteurs qui assurent à nouveau le mélange des eaux.

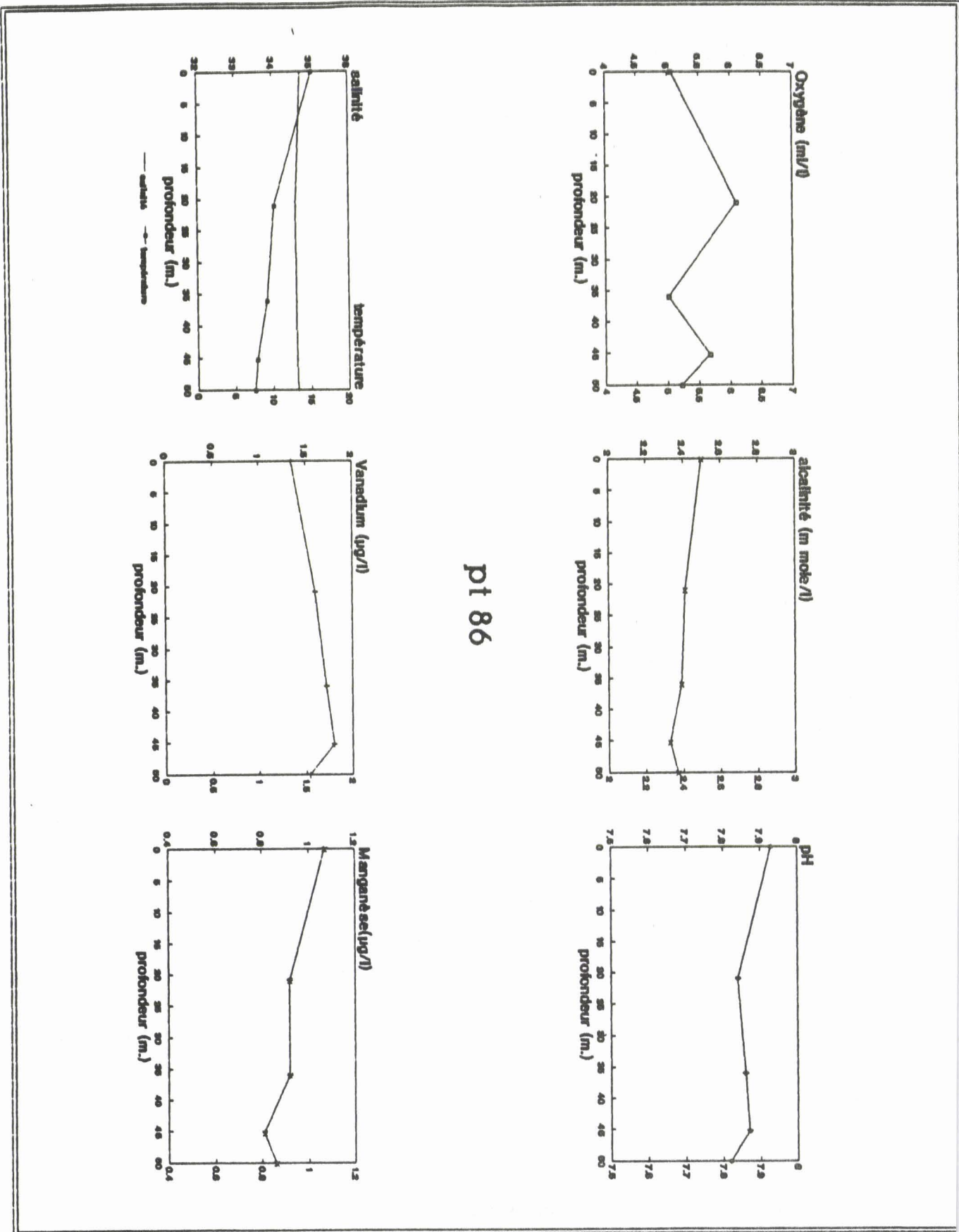


FIGURE IV.15: évolution verticale des paramètres au point 86

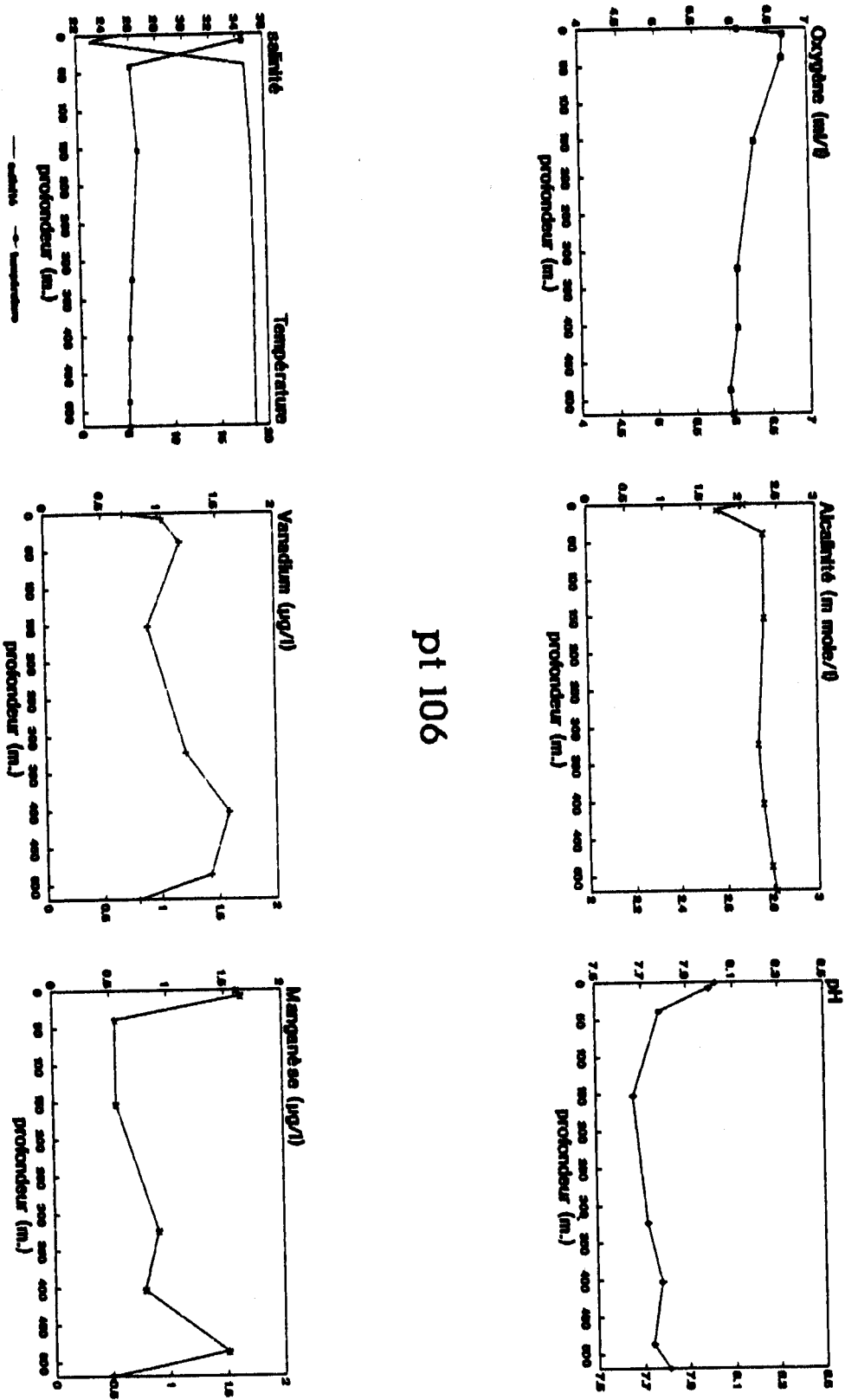


FIGURE IV.16: évolution verticale des paramètres au point 106

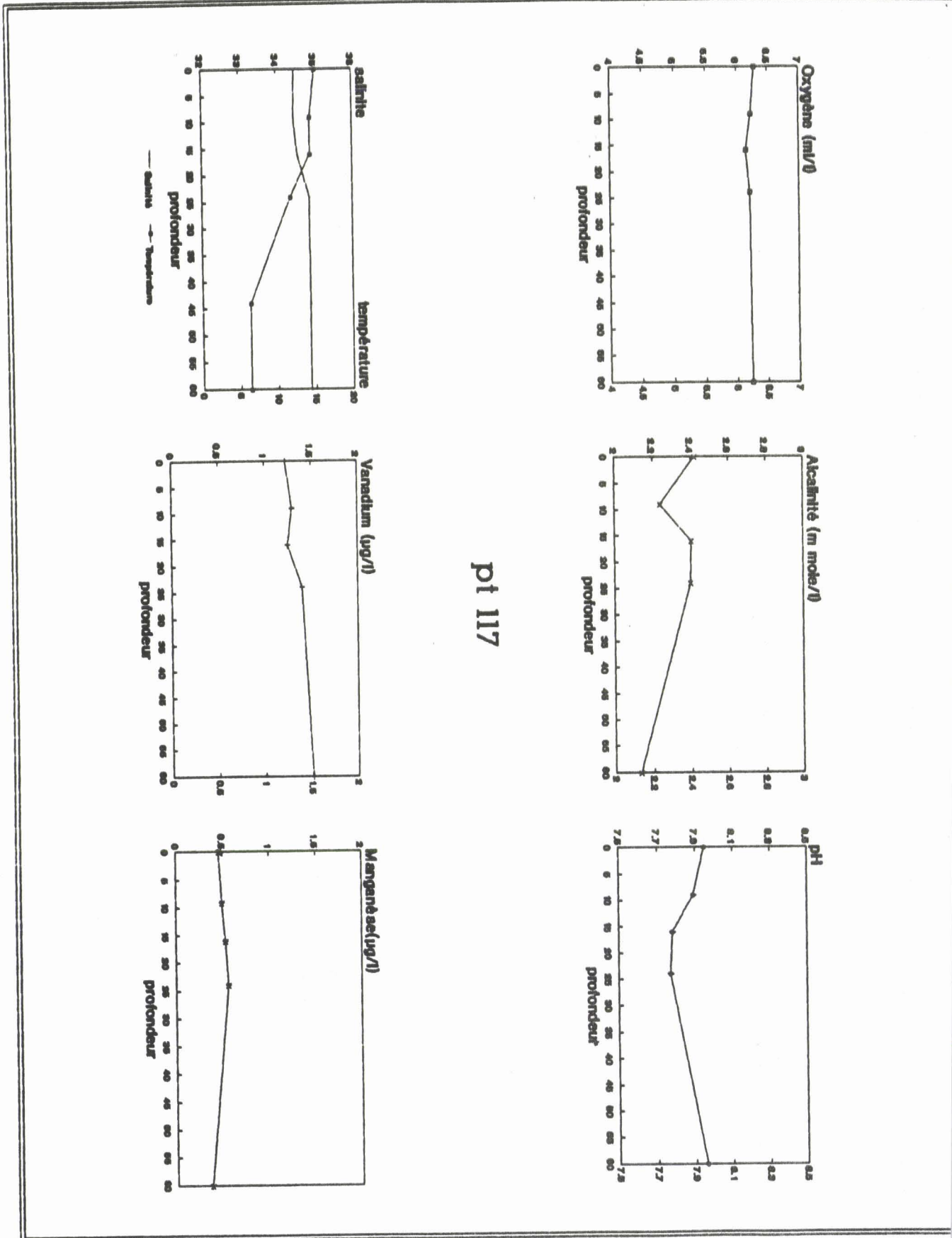


FIGURE IV.17: évolution verticale des paramètres au point 117

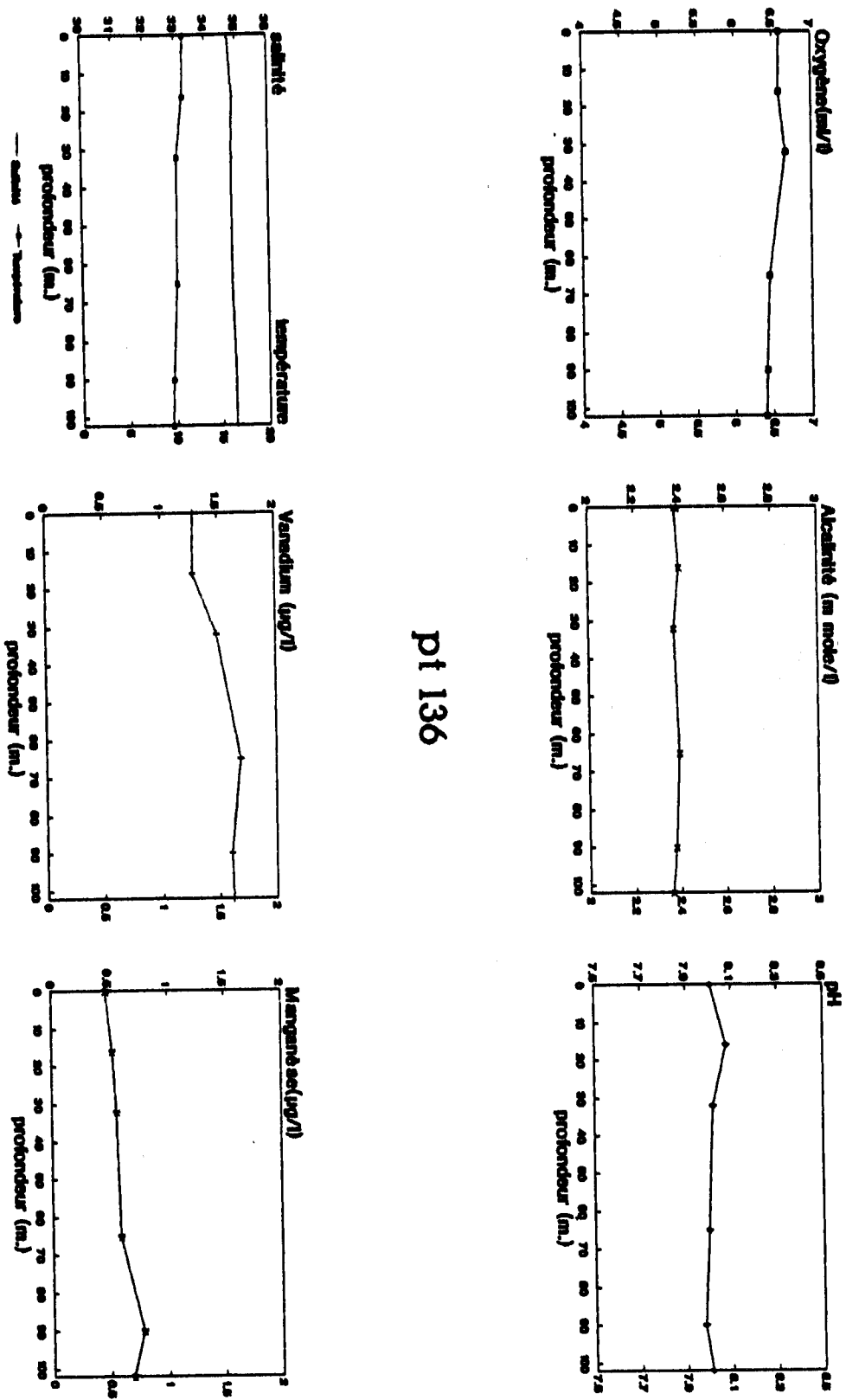


FIGURE IV.18: évolution verticale des paramètres au point 136

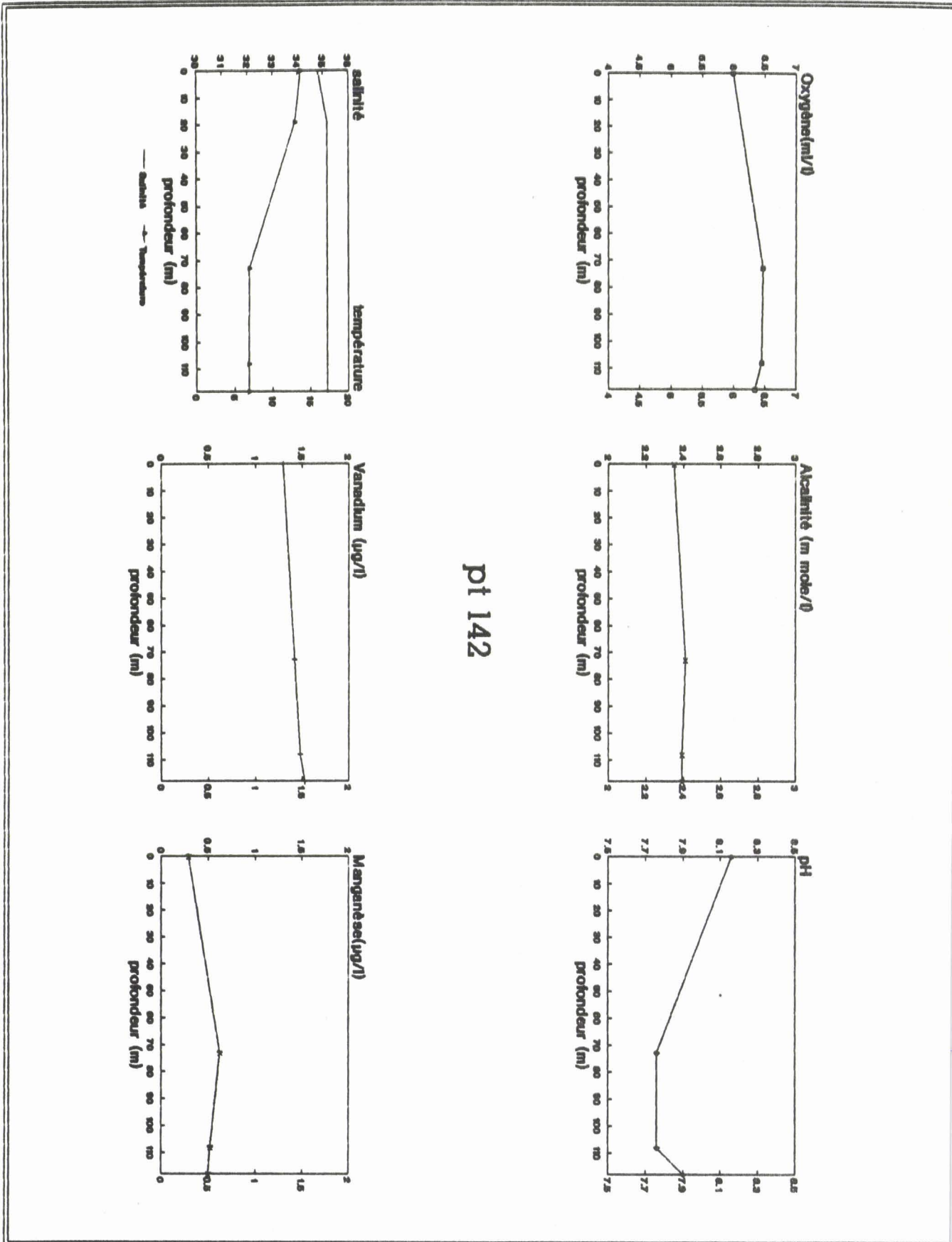
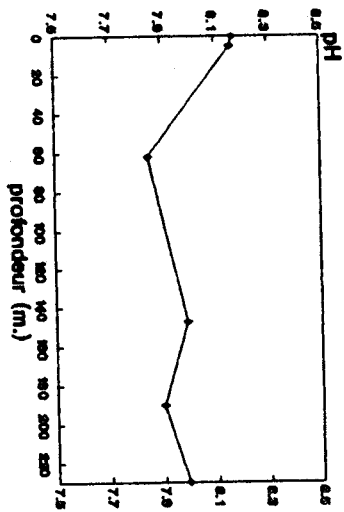
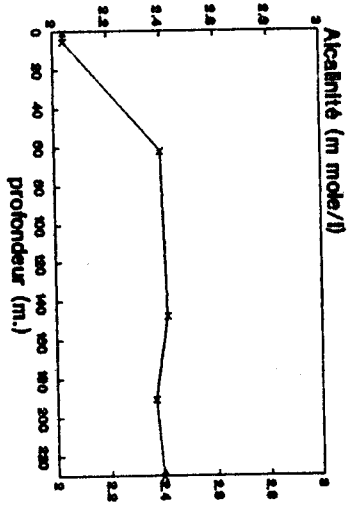
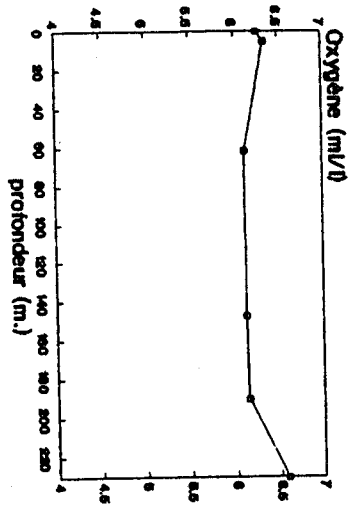
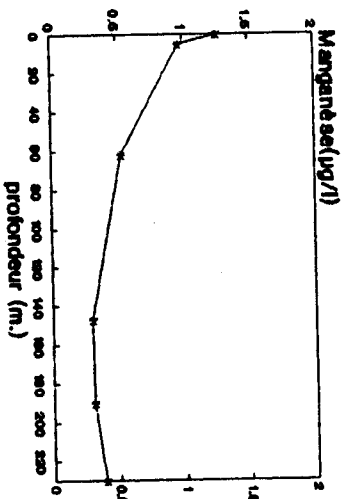
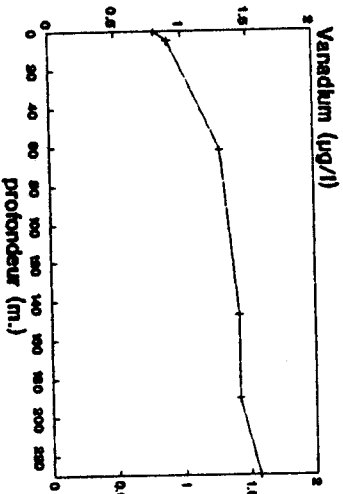
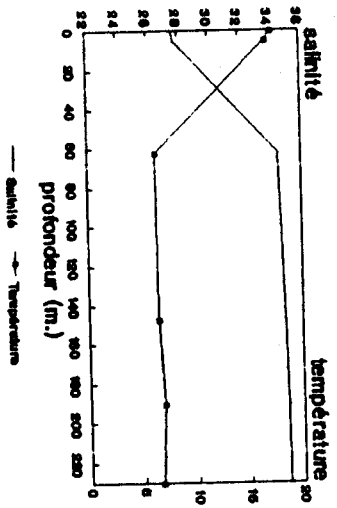


FIGURE IV.19: évolution verticale des paramètres au point 142



pt 153



Durant notre campagne, on observe une thermocline nette pour tous les points, sauf 86 et 136. Pour ceux-ci, la variation de température est continue et en particulier très faible pour le dernier ($1^{\circ}4$). Si l'absence de thermocline au point 86 est en accord avec les conclusions de CARLSON (proximité des côtes), celle du point 136 peut s'expliquer par la pénétration importante des eaux atlantiques dans la mer du Nord, entre les îles Orcades et Shetland, qui produit un mélange des eaux, mélange d'autant plus homogène que les jours précédant le prélèvement la mer était passablement agitée. Les autres points sont caractérisés par une thermocline très importante allant de $6^{\circ}9$ pour 142 à $8^{\circ}7$ pour 117, $11^{\circ}7$ pour 153 et $12^{\circ}7$ pour le point 106. Le développement de la stratification a lieu sur une quarantaine de mètres. Contrairement aux points 106 et 153, où la stratification est due à la superposition de deux masses d'origines différentes, dans le cas des points 142 et 117, elle s'explique par le réchauffement des eaux dès le printemps, cela produit une force ascensionnelle supérieure aux turbulences causées par les vents et les marées (CARLSON, 1986).

*S ‰, alcalinité, oxygène

Pour le point 136, en dessous des 10 premiers mètres, la variation de salinité et d'alcalinité est très faible, ce qui est en accord avec des eaux bien mélangées. Pour le point 86 la salinité ne change pas, mais l'alcalinité baisse légèrement avec la profondeur. La variation de salinité est importante pour les points 106 (environ 10‰ de salinité) et 153 (7.5‰) et a lieu pour une hauteur équivalente à celle observée avec la température. L'alcalinité des eaux de la mer Baltique est plus faible et son profil est identique à celui de la salinité. Contrairement à l'alcalinité, le pH des eaux de la mer Baltique est légèrement supérieur. Les teneurs en oxygène varient peu, seules les eaux de surface sont plus oxygénées. Excepté l'oxygène, l'ensemble de ces paramètres permet donc de différencier de façon certaine les eaux de surface provenant de la mer Baltique de celles du fond ayant pour origine la mer du Nord.

Pour les deux derniers points 142 et 117, la variation de salinité est très faible (0,3 à 0,4 ‰) et a lieu dès les premiers mètres de la thermocline. Cette diminution faible de salinité en surface pourrait avoir comme origine l'excès de précipitations sur l'évaporation qui fournirait à la mer du Nord environ 2700 m^3 par seconde d'eau douce (BECKER, 1979). Cet excès de précipitation serait, d'après le même auteur, plus important dans le Nord (70 mm dans le Sud contre 200 à 300 mm dans le Nord). Si l'oxygène ne varie pas de façon significative, le pH diminue légèrement pour croître vers le fond. Cette diminution peut avoir comme origine la variation de la production primaire, cette dernière étant maximale en surface. L'alcalinité pratiquement constante au point 142 présente un minimum suivi ensuite d'un maximum pour le point 117 que l'on ne peut expliquer pour l'instant.

•Vanadium

Pour commenter les variations des concentrations en vanadium, nous nous intéresserons d'abord aux eaux qui présentent une faible variation de salinité (inférieure à 0,4‰), c'est-à-dire les points 117, 136 et 142. Cette diminution de salinité, comme nous l'avons déjà vu précédemment, serait due à un taux de précipitations dans le nord de la mer du Nord supérieur à l'évaporation. Pour ces trois points, on observe une augmentation de la teneur en vanadium qui passe de 1,23; 1,29; et 1,30 µg/l en surface à 1,51; 1,62 et 1,53 µg/l près du fond. Ces écarts respectivement de 18, 20 et 15 %, ne peuvent s'expliquer par l'écart de salinité (inférieur à 1,2 ‰). La thermocline rend difficile l'homogénéisation des deux masses d'eaux. Les teneurs en vanadium dans les eaux profondes sont proches de celles observées par les différents auteurs dans l'océan Atlantique. Il faut donc constater comme COLLIER en 1984, JEANDEL et al. en 1987 et TREFFY et METZ en 1989, dans l'océan Pacifique, une perte du vanadium en surface (entre 20 et 50 mètres). Le vanadium pourrait être considéré comme conservatif dans les eaux du fond.

Le point 86 est au voisinage des côtes anglaises. La salinité ne varie pratiquement pas dans la colonne d'eau alors que la température diminue de façon quasi continue et le vanadium augmente, excepté près du fond (figure IV.15). Sa concentration est maximale à 45 mètres (1,8 µg/l) et diminue à 1,54 µg/l au fond, valeur identique à celle obtenue aux points précédents. Le modèle de PINGREE et al. (figure IV.12) montre dans cette zone de nombreux tourbillons, ce qui pourrait expliquer cette anomalie.

Les deux derniers échantillons 106 et 153 sont caractérisés, comme nous l'avons vu d'après les différents paramètres, par des eaux de surface provenant de la mer Baltique. La thermocline et le gradient de salinité sont maxima et ont lieu dans les 50 premiers mètres. Les eaux supérieures de la mer Baltique ont des teneurs faibles en vanadium, inférieures au µg/l. Les teneurs augmentent avec la profondeur, mais n'atteignent des valeurs voisines de celles de l'océan Atlantique qu'à des profondeurs nettement plus importantes que celles de la thermocline. Ainsi au point 153, on observe après la thermocline des valeurs identiques à celles obtenues en surface au centre de la mer du Nord. Dans cette région on peut donc imaginer que ces eaux plongent, sans modifications, sous les eaux de la mer Baltique.

Pour le point 106, il faut descendre à des profondeurs de 300 mètres pour retrouver les mêmes caractéristiques des eaux de surface de la mer du Nord. Près de la couche de sédiment, les teneurs redeviennent voisines de celles des eaux de surface. Ce profil est similaire, pour les eaux du fond, à celui obtenu par PRANGE et KREMLING en 1985 au centre de la mer Baltique avec néanmoins des valeurs légèrement plus faibles. Ils ne donnent pas d'hypothèses valables pour expliquer ce phénomène. Ces eaux profondes (700 mètres) sont peu renouvelées. Il pourrait exister près du fond une remise en suspension, à partir des sédiments, de l'espèce complexant le vanadium dans les eaux de surface, qui aurait sédimenté. Durant cette campagne, nous n'avons pu disposer de particules en suspension afin de tenter de caractériser cette espèce.

*Manganèse

L'évolution du manganèse avec la profondeur est différente. Nous avons montré, dans le chapitre précédent, qu'une partie du manganèse est fixée sur le carbonate de calcium. La teneur en manganèse dissous dépend de la quantité de carbonates de calcium et de la quantité d'ions substitués. Le spectre R.P.E. des sédiments superficiels en mer Baltique (figure IV.22) montre qu'une partie du manganèse est aussi associée aux carbonates.

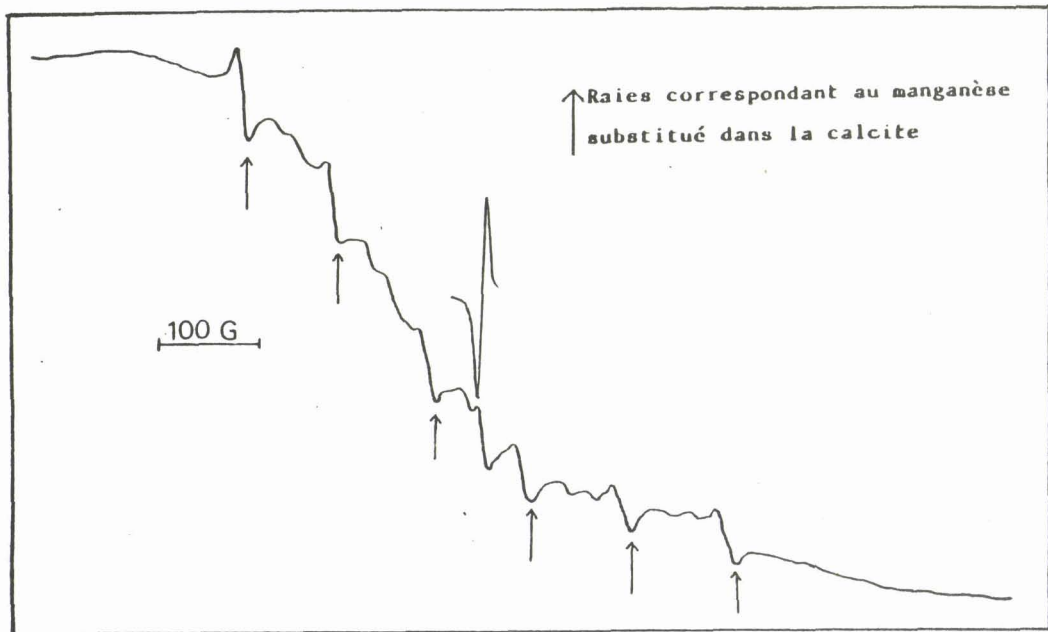


FIGURE IV.22: spectre R.P.E. de sédiments superficiels au point 6

Il existe donc un équilibre entre cette phase solide et la phase liquide que l'on peut symboliser par:



A cet équilibre correspond la constante de distribution:

$$D = \frac{(X_{\text{MnCO}_3}) (\text{Ca}^{++})}{(\text{Mn}^{++})}$$

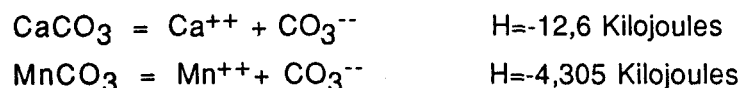
L'activité de la calcite peut être égale à 1 puisque le carbonate de calcium est pratiquement pur.

L'activité du carbonate de manganèse particulière est égale au produit de la fraction molaire du manganèse (X) par son coefficient d'activité. On peut faire l'approximation que ce coefficient ne varie pas dans la gamme de température observée dans le milieu

marin. Le coefficient D dépend du rapport des produits de solubilité des carbonates de calcium et du manganèse selon:

$$D = \frac{PS(\text{CaCO}_3)}{PS(\text{MnCO}_3)}$$

Ces produits de solubilité dépendent de la température. Il est possible de calculer ces variations à partir des enthalpies de dissolution:



et de la formule de Vant'Hoff:

$$\ln \frac{PSt_1}{PSt_2} = \frac{\Delta H}{R} (1/t_2 - 1/t_1) \quad \begin{array}{l} R = \text{constante des gaz parfaits} \\ t = \text{température en degrés Kelvin} \end{array}$$

L'application de cette formule et de la précédente donnant D, permet de calculer l'évolution de D avec la température. Nous les avons appliquées à la variation de température lors des thermoclines les plus fortes, c'est à dire pour une variation de la température de 5° à 17°,5.

On trouve:

$$D_5/D_{17,5} = 1,4$$

On remarque donc que si la température diminue, D augmente de 40%, c'est à dire que le rapport de la fraction molaire du manganèse particulaire sur le manganèse dissous augmente. Si la concentration de matière en suspension (M.E.S.) et le pourcentage de carbonate reste quasi constant, le manganèse particulaire augmente et le manganèse dissous diminue.

La diminution de la concentration en manganèse est importante lors de la thermocline:

- Au point 106, c'est à dire pour les eaux affectées par la Mer Baltique. La différence de température est de 12° environ, l'écart de salinité 9‰, et la variation de M.E.S. quasi nulle entre les eaux bordant la thermocline (tableau IV.2). La variation du manganèse dissous est maximale (figure IV.17). Il ne reste plus que 34% du manganèse sous la thermocline.

Points	Profondeur (metres)	Temperature (degrés)	Salinite (0/00)	Manganèse dis (µg/l)	M.E.S. (mg/l)
106	surface -7 -39	17.71 17.80 5.75	25.08 23.60 34.58	1.61 1.65 0.55	2.1 +/- 0.4 2.28
153	surface -5 -62	17.39 16.80 6.30	27.59 34.50 34.50	1.26 0.97 0.53	2.1 +/- 0.5 1.5 +/- 0.5
86	surface -5 -45	15.23 14.30 7.90	34.75 34.70 34.63	1.07 0.92 0.80	3.3 +/- 1.4 3.9 +/- 0.3
117	surface -9 -55	15.11 14.60 6.40	34.48 34.46 34.87	0.46 0.49 0.37	2.4 +/- 0.9 2.1 +/- 0.8
136	surface -16 -102	10.94 10.83 9.58	34.74 34.87 34.92	0.47 0.53 0.69	2.6 +/- 0.2 3.12
142	surface -19 -73	13.73 13 6.88	34.81 34.90 35.17	0.29 0.31 0.62	1.6 +/- 0.4 1.9 +/- 0.6

TABLEAU IV.2: évolution verticale du Mn dissous et des paramètres physico-chimiques au voisinage de la thermocline. T, S° et M.E.S ont été mesurés par le Laboratoire de Radioécologie Marine (La Hague).

Pour le point 153, la variation des paramètres est légèrement plus faible, tout en étant encore importante, et on observe encore ici une diminution importante du manganèse dissous (figure IV.21.), il reste 42% du manganèse dissous. Pour les prélèvements aux points 86 et 117, on n'observe plus de gradient de salinité, seule est perceptible la thermocline (figures IV.16 et IV.18). La variation du manganèse obéit encore ici aux mêmes lois. Le manganèse diminue après cette discontinuité de la température, et devient respectivement 74 et 80% de sa valeur de surface. L'application de cette loi ne convient plus aux deux dernières séries de prélèvements (136 et 142) qui peuvent être considérés comme des eaux d'origine Atlantique entrant dans la mer du Nord. La variation du manganèse est opposée à celle observée précédemment, elle augmente avec la profondeur. Les gradients de salinité et de température sont très faibles au point 136 (figure IV.19 et tableau IV.2) et l'influence de la variation de température est négligeable. Il faut donc trouver un autre phénomène. La variation du manganèse est quasi continue avec la profondeur, ce qui semble montrer une remobilisation provenant des sédiments.

Pour le point 142 (figure IV.20 et tableau IV.2), il existe un gradient de température et la teneur en manganèse dissous augmente, il faut donc supposer que le deuxième phénomène l'emporte sur le premier.

En conclusion l'étude de la colonne d'eau a permis de montrer que dans les eaux de surface de la mer du Nord, il existe une lacune du vanadium en surface qui pourrait avoir la même origine que celle observée en Manche et dans la mer Baltique. Les eaux du fond ont des teneurs constantes excepté dans la fosse du Skagerrak, où l'on observe un déficit de ce métal près du fond. Près des thermoclines, on observe une diminution du manganèse dissous, en raison d'une plus grande affinité de ce métal pour la calcite.

4.4. LE VANADIUM PARTICULAIRE EN MER DU NORD

Le vanadium particulaire a été analysé sur un nombre restreint d'échantillons (les 22 prélèvements de surface et 2 sédiments en mer Baltique). En raison des faibles quantités disponibles, il a été impossible d'obtenir des teneurs significatives (inférieures à la limite de détection) sur plusieurs échantillons. En conséquence, le nombre de valeurs utilisables est relativement restreint; il est tout de même suffisant pour vérifier la cohérence des données acquises, pour broser les grands traits de la distribution du vanadium particulaire en mer du Nord méridionale, et pour fixer les limites de la réactivité de cet élément.

4.4.1. Localisation des sites et méthodologie analytique

Les sites étudiés sont les mêmes que précédemment. Seuls les échantillons de surface ont été analysés. Deux sédiments (S27-1 niveau 0-2 cm et S27-2 niveau 2-4 cm) d'une carotte prélevée en juin 89, au cours de la campagne GEDYNOR, à bord du navire océanographique NOROIT, au nord de la mer Baltique ont aussi été analysés. L'échantillonnage des particules a été effectué par pompage d'eaux de mer, grâce à un tuyau de polyéthylène armé, lesté, plongeant dans l'eau en avant de la vague d'étrave du navire, assurant ainsi l'absence de contamination. L'eau de mer est filtrée en continu sur des membranes Millipore de 0,45 μm prélavées au moyen d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique 1M. Les filtres sont rincés à l'eau milli-Q, séchés en hotte à flux laminaire et stockés dans des boîtes de Pétri prélavées, dans l'attente des analyses réalisées à terre.

Au laboratoire, les filtres sont attaqués par un mélange d'acide nitrique, fluorhydrique et perchlorique. Les acides en excès sont ensuite évaporés et le résidu est repris par une solution d'acide nitrique "suprapur" à 2%. La solution obtenue est dosée par spectrométrie d'adsorption atomique sans flamme ou par I.C.P.-A.E.S.

4.4.2. Résultats

Le tableau IV.3 regroupe l'ensemble des résultats. Excepté dans le cas des 2 sédiments, il n'a pas été possible de mesurer la masse soumise à l'analyse, de sorte que les résultats sont exprimés en µg/l. Ce mode d'expression ne permet évidemment pas de comparer les valeurs brutes ni d'un échantillon avec l'autre, ni avec celles de la littérature, puisqu'elles dépendent directement de la masse de matière solide présente dans un litre d'eau, qui peut varier considérablement.

Station	Mn	V	Na	Ca	Fe	Al	Mg
30	1,5	0,05	390,5	97,5	17,6	32,7	62,1
32	2	0,02			9,2		
39	0,9	0,12	93	111,6	51,8	96,1	122,3
54	0,8	0,06	846,6	53,7	20,1	44,2	105,5
65	3,4	0,23	107	11,8	4,7	6,6	15,1
66	0,3	0,02	133	18	6,1	10,9	18,7
67	0,2	≤0,01	276,3	21,1	3,9	6	33
85	0,02	≤0,01	25,8	5,1	0,7	2,7	3,6
86	0,03	0,014	32,1	4,1	0,4	0,7	4,3
97	0,2	≤0,01	106,9	12,1	1,8	2	17,6
106	0,1	≤0,01	73,1	26,5	0,5	(0,2)	10,8
117	0,08	≤0,01	35,1	48,2	* 0,6	6,9	3,9
136	0,05	≤0,01	78,6	16,3	* 0,9	10,5	9,1
142	0,02	≤0,01	37,1	9,4	0,5	(0,3)	5,7
153	0,4	≤0,01	35,7	13,8	1	4	3,7
161	0,01	≤0,01	18,6	1,4	0,2	(0,1)	2,3
172	0,3	≤0,01	11,4	3	0,8	0,9	1,6
180	0,01	≤0,01	32,5	0,5	0,3	0,4	4,3
210	0,8	0,045	14,2	39,1	17,7	29,9	7,9
230	1,9	0,08	39,7	49,1	16,4	23,7	14,5
248	0,3	0,1	13,9	69,7	21	44,2	8,6
253	1	0,15	63,4	277,7	35,1	68,2	21,8
Sédiments (ppm)							
S27-1	410	125	22044	59232	38285	66893	15301
S27-2	403	120	23976	60917	36755	68925	15130

TABLEAU IV-3: teneur en éléments majeurs ou à l'état de traces dans les particules sédimentaires (en µg/l) et dans les sédiments (S27-1, S27-2; en ppm); les symboles ≤ indiquent que la teneur est inférieure ou égale à la limite de détection soit 0,01 µg/l pour le vanadium; les parenthèses indiquent des teneurs douteuses; * indique des teneurs probablement sous-estimées; n.m: non mesuré.

On peut toutefois établir des rapports ou des corrélations entre les éléments qui vont nous permettre de caractériser le support particulaire à l'aide des paramètres géochimiques dont on dispose. L'analyse du tableau IV.3 amène les remarques suivantes:

- les teneurs exprimées en $\mu\text{g/l}$ varient dans une gamme très large ce qui signifie qu'aux variations déjà mentionnées, liées à la charge en suspension, se superposent d'autres fluctuations liées à la composition des particules, notamment à l'abondance relative des constituants minéraux et organiques, vivants ou non;
- pour le vanadium, on ne dispose que de 14 valeurs, dans les matières en suspension, les autres étant en dessous de la limite de détection.

Nous allons maintenant tenter de caractériser le support particulaire et la distribution du vanadium qui lui est associé par l'analyse de certaines relations interélémentaires.

4.4.3. Normalisation des teneurs à l'aluminium

En géochimie sédimentaire, on a l'habitude d'utiliser l'aluminium comme marqueur de l'abondance des aluminosilicates. Dans le cas présent, l'aluminium est lié aux argiles présentes dans les particules en suspension en quantité très variable. Rapporter la teneur en élément E à celle de l'aluminium (on dit: normaliser E à Al) permet une caractérisation grossière du matériel sédimentaire étudié. On obtient ainsi un ensemble de "teneurs normalisées à l'aluminium" comparables entre elles puisqu'indépendantes des unités exprimant les teneurs servant au calcul (Tableau IV.4).

Cette première étape de l'analyse des données permet aussi d'y apporter quelques critiques. Notamment aux stations 106 et 161, les teneurs mesurées en Al, 0,2 et 0,1 $\mu\text{g/l}$ sont probablement entachées d'une erreur importante; elles ne seront pas prises en compte dans la suite. Il semble en être de même, dans une moindre mesure, à la station 142.

Les valeurs supérieures ou égales à 1000 du rapport Mn/Al sont confirmées par des résultats acquis grâce à des méthodes de prélèvement et d'analyse tout à fait indépendantes, aux deux stations 153 et 172 situées dans le chenal de Norvège (BOUST, comm. pers.)

Les valeurs normalisées obtenues pour les matières en suspension sont généralement supérieures ou du même ordre de grandeur que celles calculées pour les sédiments. On remarque enfin que les valeurs de Fe/Al et V/Al sont particulièrement homogènes. Fe/Al = 0,56 +/- 0,18 et V/Al = 26 +/- 16; cela suggère que ces deux éléments sont essentiellement liés aux alumino-silicates. Une analyse des relations Fe-Al et V-Al va permettre de caractériser plus finement le stock sédimentaire échantillonné.

Station	Fe/Al	V/Al	Mg/Al	Ca/Al	Mn/Al	Na/Al
Unités	%/%	ppm/%	%/%	%/%	ppm/%	%/%
30	0,54	15	1,9	2,98	459	11,94
32						
39	0,54	12	1,27	1,16	94	0,97
54	0,45	14	2,39	1,21	181	19,15
65	0,71	30	2,29	1,79	5152	16,21
66	0,56	21	1,72	1,65	275	12,2
67	0,65	33	5,5	3,52	333	46,05
85	0,26	-	1,33	1,89	74	9,56
86	0,57	-	6,14	5,86	429	45,86
97	0,9	70	8,8	6,05	1000	53,45
106	-	-	-	-	-	-
117	-	-	0,57	6,99	116	5,09
136	-	-	0,87	1,55	48	7,49
142	-	-	-	-	-	-
153	0,25	-	0,93	3,45	1000	8,93
161	-	-	-	-	-	-
172	0,89	-	1,78	3,33	3333	12,67
180	0,75	-	10,75	1,25	250	81,25
210	0,59	15	0,26	1,31	268	0,47
230	0,69	34	0,61	2,07	802	1,68
248	0,48	23	0,19	1,58	68	0,31
253	0,51	22	0,32	4,07	147	0,93
Sédiments (ppm)						
S27-1	0,57	19	0,23	0,89	61	0,33
S27-2	0,53	17	0,22	0,88	58	0,35

TABLEAU IV.4: teneurs en éléments majeurs ou à l'état de traces normalisées à l'aluminium; les valeurs douteuses (cf tableau I) n'ont pas été reportées dans ce tableau.

4.4.4. Etude des relations Fe-Al et V-Al

La figure IV.23 représente les teneurs en Fe portées en fonction des teneurs en Al dans les particules, exprimées en $\mu\text{g/l}$. La relation, mise en évidence, est linéaire; de plus, la droite de corrélation passe par l'origine. On peut donc en tirer une valeur du rapport Fe/Al plus rigoureuse que celle précédemment calculée, puisque la pente de la droite dépend surtout des teneurs les plus élevées; on trouve ainsi $\text{Fe/Al} = 0,53 \pm 0,04$. Ce rapport est tout à fait comparable à celui que l'on peut calculer pour les shales, par exemple, d'après la compilation de WEDEPOHL (1971): $\text{Fe/Al} = 4,82/8,85 = 0,54$. Rappelons que les shales représentent un matériel sédimentaire détritique argilo-silteux dont la composition moyenne est analogue à celle de la croûte terrestre. Les shales contiennent un stock d'éléments qui sont susceptibles d'être apportés à l'océan sous forme particulière, après transport par l'eau ou par le vent.

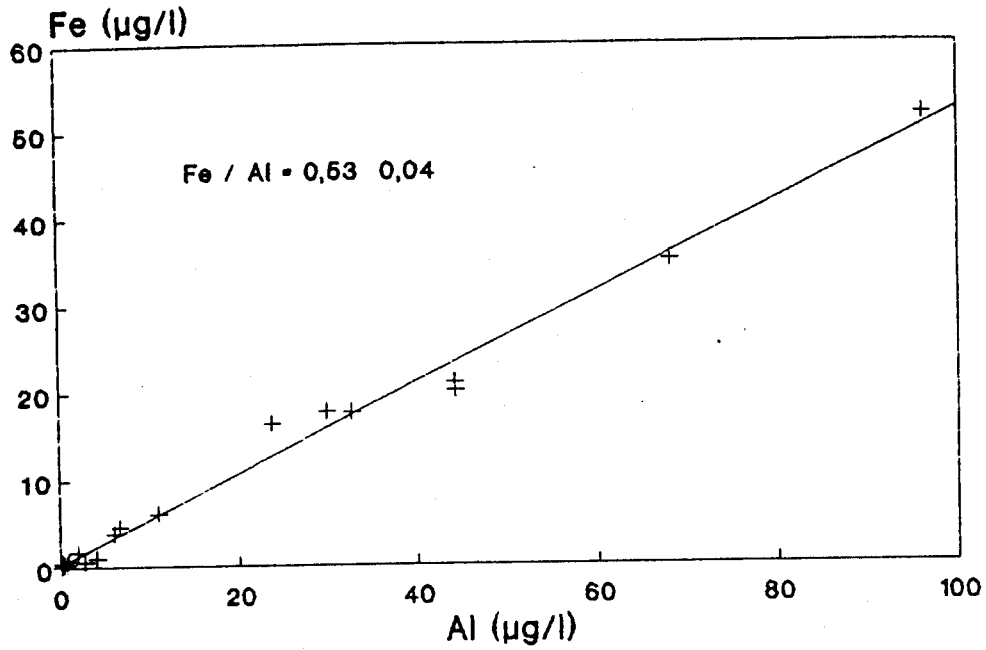


FIGURE IV.23: relation Fe-Al dans les particules

La relation Fe-Al montre donc que:

- les différents échantillons prélevés présentent une grande homogénéité;
- le fer contenu dans les échantillons est essentiellement lié aux alumino-silicates et qu'il est donc d'origine naturelle.

La corrélation V-Al (Figure IV.24) est beaucoup moins étroite que celle observée dans le cas du fer.

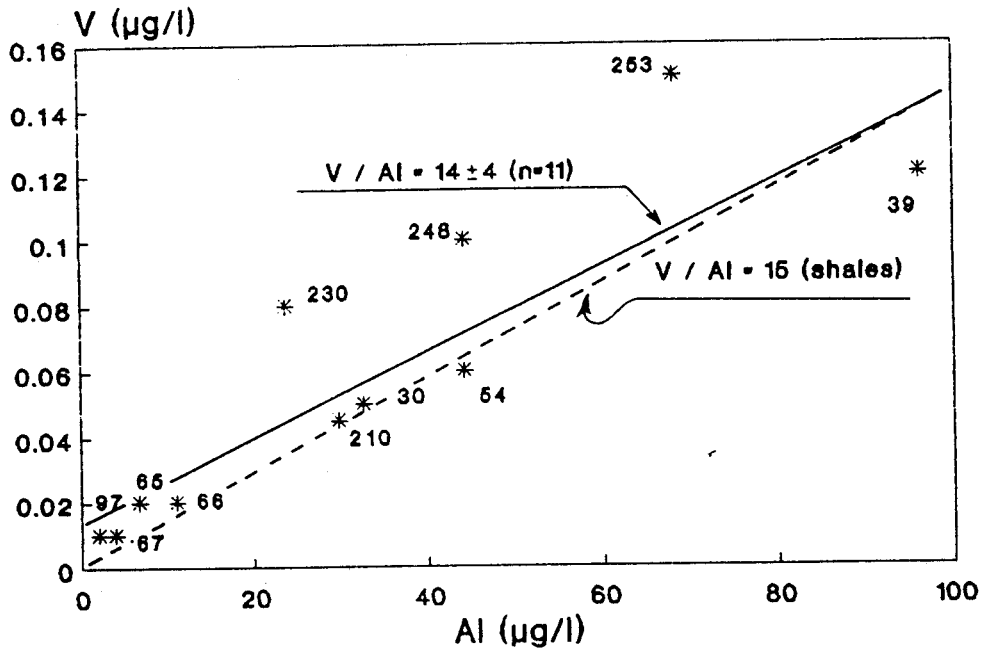


FIGURE IV.24: relation V-Al
régression linéaire
droite théorique $V=f(\text{Al})_{\text{shales}}$

La pente de la droite de corrélation donne la valeur du rapport V (ppm)/Al (%) = 14±/4 (n=11). Si l'on prend une teneur en vanadium de 130 ppm dans les shales, on obtient une valeur comparable: V/Al% = 15. Cependant, dans le cas du vanadium, la droite de corrélation ne passe pas par l'origine; l'ordonnée à l'origine est de l'ordre de 0,01 ug/l.

Cela suggère l'existence d'un excès de vanadium particulière et nous conduit à choisir comme référence la composition moyenne des shales représentées sur la figure IV.24 par la droite de pente V/Al =15. Sept échantillons montrent un excès de (V ex) par rapport à Al (points situés au-dessus de la droite) que l'on peut quantifier ainsi:

$$Vex \% = \frac{(V/Al)_m - (V/Al)_{shales}}{(V/Al)_{shales}} \times 100$$

où les indices m et shales font respectivement référence aux rapports V/Al mesurés dans l'échantillon et calculés dans les shales. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.5. Il faut les considérer comme des ordres de grandeur surtout quand elles s'appuient sur des teneurs proches de la limite de détection.

station	V ex %
30	2
39	-17
54	-10
65	102
66	41
67	122
97	367
153	67
210	0
230	125
248	51
253	47
sediments	
S27-1	25
S27-2	16

TABLEAU IV.5: valeurs des excès en vanadium

(cf: texte pour le calcul) par rapport aux shales.

Ce mode de calcul fait apparaître trois classes caractérisées par:

Vex% ≤ 25: S27-1, S27-2, 30, 39, 54, 210;

Vex% ≈ 50: 66, 153, 248, 253;

Vex% ≥ 100: 65, 67, 97, 230;

Nous allons proposer une interprétation de ces données et les confronter à des travaux antérieurs.

4.4.5. Interprétation

Les données disponibles se concentrent essentiellement dans la partie méridionale de la mer du Nord (figure IV.25). Les excès en vanadium les plus importants se rencontrent dans le golfe de Hambourg; ils sont aussi mis en évidence dans le Pas-de-Calais. Nous allons successivement discuter de leur origine dans ces deux secteurs.

- Excès de vanadium dans le golfe de Hambourg

Les excès de vanadium calculés dans cette zone suggèrent qu'il existe également une source de vanadium d'origine anthropique. Nous disposons pour conforter cette hypothèse de données acquises par le Deutches Hydrographisches Institut (1987). Il s'agit de mesures de vanadium et aluminium sur la fraction fine des sédiments déposés. Les valeurs V/Al obtenues et leur répartition géographique (figure IV.26) amènent les remarques suivantes:

- La valeur $V/Al=15$ prise comme référence semble tout à fait justifiée: les plus faibles valeurs sont de cet ordre de grandeur.

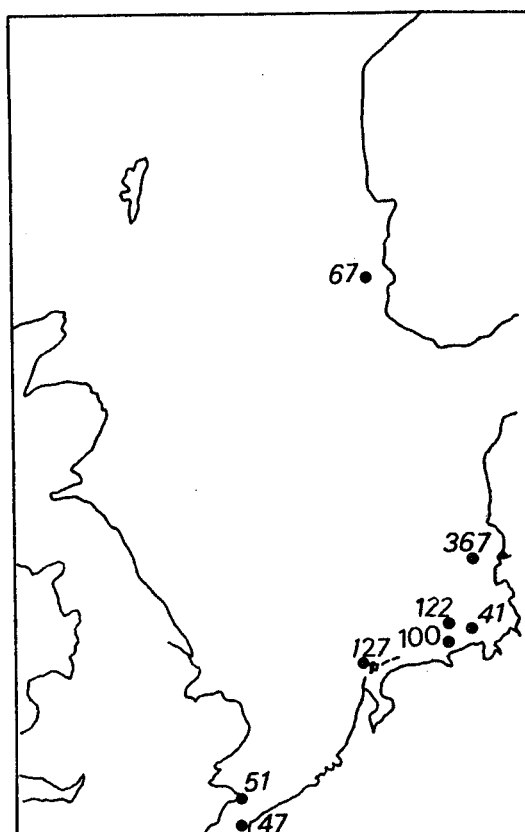


FIGURE IV.25: répartition géographique de l'excès de vanadium dans les particules.

- Les apports fluviaux de la Weser ne peuvent être seuls impliqués, il faut tenir compte de l'Elbe dont les apports induisent le long des côtes allemandes (îles Frisones) des teneurs normalisées de 26 à 69, donc des excès pouvant atteindre 360%. C'est précisément la valeur qui a été trouvée pour la station 97 (tableau IV.5).

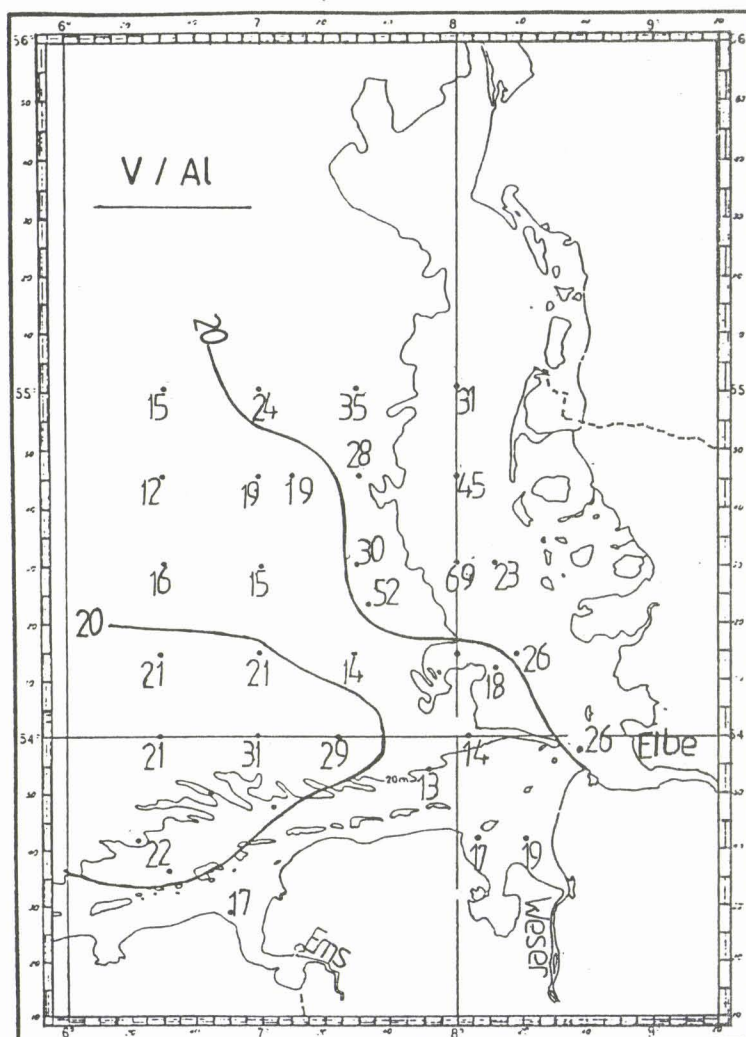


FIGURE IV.26: carte de répartition des teneurs en vanadium normalisées à l'aluminium (V/Al) dans la fraction fine des sédiments déposés; d'après *Überwachung des Meeres, Bericht für das Jahr 1985, Deutsches Hydrographisches Institut, ISSN 0724-0449, Hamburg, 1987.*

- Excès de vanadium dans le détroit du Pas-de-Calais.

Même si la contribution de l'usine Tioxide implantée à Calais ne fait aucun doute (les particules sont caractérisées par un rapport V/Al compris entre 40 et 70, donc $V_{ex} \% = 170$ à 360), il est difficile de la quantifier. En effet au cours de la campagne DOS, on a pu observer que les particules récoltées hors de l'influence immédiate de l'usine présentaient des teneurs normalisées à l'aluminium proches de 25 conduisant à des excès de l'ordre de 70%. On ne peut exclure l'hypothèse que ces valeurs puissent refléter des apports de vanadium particulaire venant de la Manche Est, le rapport V/Al étant de 22 (pts 253, 248). cf tableau IV.4.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons tracé dans la figure IV.27 la concentration du vanadium particulaire en fonction du vanadium dissous. On remarque que les eaux de la Manche sont les plus riches en vanadium particulaire. Ce schéma confirme que les eaux du point 39 et d'une façon moindre du point 54 ont pour origine la Manche, ce qui est en accord avec le modèle de PINGREE.

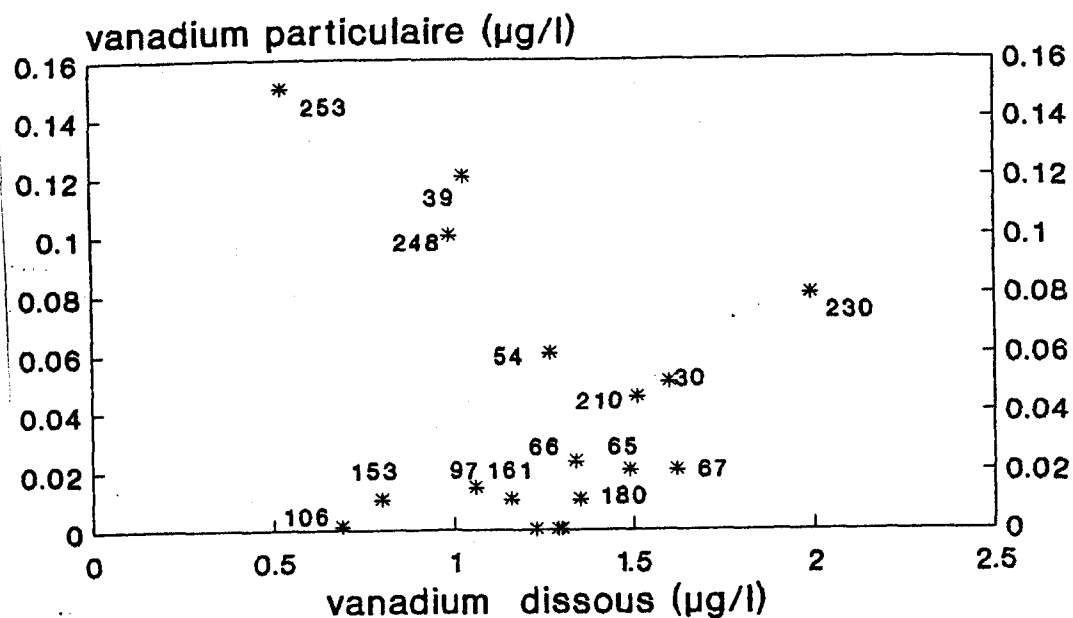


FIGURE IV.27

Nous avons comparé la pente de la droite V/Fe dans les suspensions de surface ($P=3,3 \cdot 10^{-3}$) avec celle donnée par KERSTEN et al. (1988), dans les sédiments de la mer du Nord ($P=3,4 \cdot 10^{-3}$). Dans ce dernier cas, la valeur est déterminée à partir de données graphiques. Néanmoins, la bonne concordance entre ces deux valeurs montre que les particules sédimentées ont la même composition que celles présentes en surface, et reflète donc le devenir des particules en suspension. Ce résultat montre que la composition ne varie pas au cours de la sédimentation, et que ce métal peut, loin des sources, être considéré comme conservatif.

4.5. DISCUSSION GENERALE

Nous avons donc vu que le vanadium dans le milieu marin est principalement sous forme dissoute et, profitant de cette propriété, ce travail a pu montrer que le vanadium dissous est un excellent traceur pour caractériser l'origine des eaux de la mer du Nord. Il a de plus soulevé le problème du défaut de cet élément dans les eaux de surface en mer du Nord et surtout dans celles de la Manche et de la mer Baltique.

Ce déficit entre les eaux de surface (moyenne $1,30 \mu\text{g/l}$) et les eaux sous la thermocline (moyenne $1,58 \mu\text{g/l}$, pour les eaux d'origine Atlantique) est donc de $0,28 \mu\text{g/l}$. Il est voisin de celui trouvé par COLLIER entre l'océan Atlantique et l'océan Pacifique ($0,15 \mu\text{g/l}$), de MIDDELBURG ($0,27 \mu\text{g/l}$) et de celui calculé par JEANDEL ($0,28 \mu\text{g/l}$). Ce déficit est cependant plus élevé, car les eaux de surface sont enrichies par les aérosols.

Ainsi CAMBRAY en 1975 a fait une évaluation des apports atmosphériques sur la mer du Nord. Les flux moyens de vanadium (retombées humides: $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{an}$ et retombées sèches: $0,15 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{an}$) seraient de 2760 tonnes par an. Le rapport ICES (1986) donne un temps de résidence des eaux de 6 mois pour les eaux du Nord et 36 mois pour celles du Sud. En prenant un temps moyen de 21 mois, on peut calculer à partir de la surface (575.000 km^2) et de la hauteur de la couche supérieure de la thermocline (50 mètres) la concentration en vanadium d'origine atmosphérique. On trouve $0,17 \mu\text{g}/\text{l}$ ce qui ferait un déficit de vanadium de $0,28+0,17= 0,45 \mu\text{g}/\text{l}$.

Cette valeur serait donc beaucoup plus élevée que celle trouvée par JEANDEL, COLLIER et MIDDELBURG entre les eaux de l'Atlantique et du Pacifique. Elle est cependant beaucoup plus faible que celle observée dans la Manche où la grande majorité des eaux provient de l'océan Atlantique.

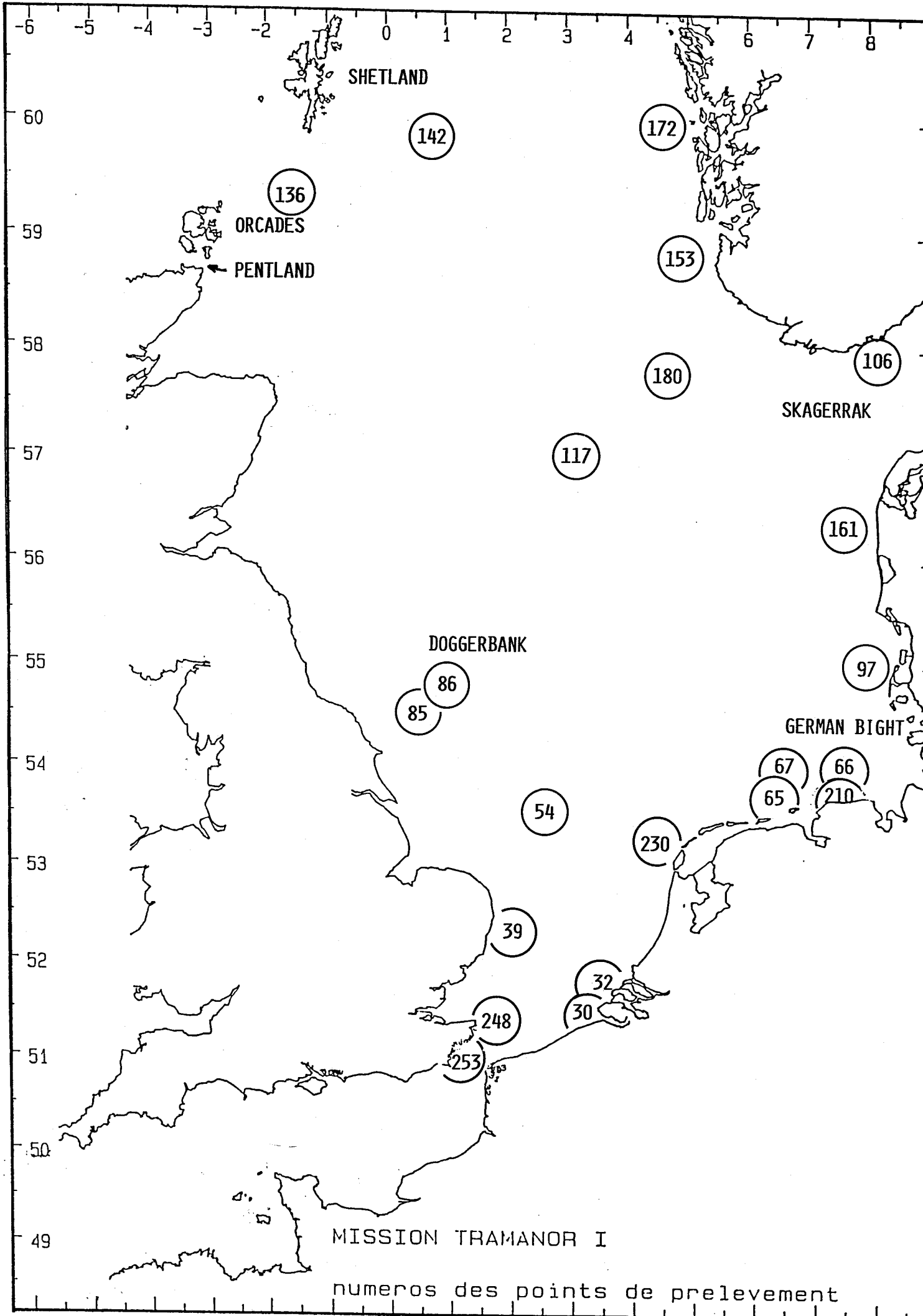
Pour expliquer ce déficit, l'hypothèse la plus simple est de supposer, comme VAN DER SLOOT et al. (1985), que ce vanadium est sous la forme particulaire. Malheureusement, si effectivement le rapport $V_{\text{part.}}/V_{\text{diss.}}$ est plus grand en Manche (12, 10 et 28 % respectivement aux points 39, 248 et 253) et près des côtes hollandaises et allemandes (1 à 4%), la somme vanadium particulaire plus vanadium dissous en surface est toujours nettement inférieure au vanadium dissous sous la thermocline. N'ayant pu analyser le vanadium particulaire dans la colonne d'eau, nous ne pouvons vérifier si ce déficit s'explique par une sédimentation.

Si VAN DER SLOOT n'observe pas dans la mer du Nord d'enrichissement en surface de la phase particulaire, COLLIER par contre met en évidence dans l'océan Pacifique un enrichissement des particules en suspension dans les cents premiers mètres.

PRANGE et al. (1988) pensent que le processus affectant la concentration du vanadium en mer Baltique est un piégeage par du matériel particulaire terrigène ou biotique, durant le mélange des eaux. En supposant un mécanisme non stationnaire, le vanadium particulaire diminuerait en raison du temps de résidence prolongé des eaux, en effet une fraction des particules sédimenterait et ne serait donc plus observable. La chute de ces particules n'étant pas limitée par la thermocline puisque celle-ci est détruite durant les périodes hivernales. COLLIER quant à lui, suppose que l'échange de vanadium entre les deux phases est contrôlé par le cycle du phosphate. Cette hypothèse est renforcée par la grande similarité des vanadates et des phosphates. Tous les deux sont sous une forme anionique de complexes hydrogénés dans le milieu marin. Ainsi MIDDELBURG (1988) observe une bonne corrélation entre le vanadium et le phosphate dissous dans l'océan Atlantique ($V/P=4.10^{-3}$). Dans notre cas la précision des teneurs en phosphate dans les eaux n'est pas suffisante pour confirmer ce résultat.

Une hypothèse plus favorable à cette élimination du vanadium, comme nous l'avons déjà vu dans le troisième chapitre, serait l'adsorption par des oxydes de fer. Si cette adsorption est supérieure à 95 % sur des oxydes fraîchement précipités (technique de préconcentration qui est utilisée par de nombreux auteurs pour le vanadium), cette propriété diminue avec des oxydes de fer anciens. Néanmoins TREFFY et METZ (1989) admettent que 10 à 60 % des entrées de vanadium à l'océan sont éliminées par ce mécanisme. Ils observent de bonnes corrélations entre le vanadium et le fer dans différents sédiments prélevés dans les océans Atlantique et Pacifique. D'après SHIEH et DUEDELL (1988), Cette adsorption dépendrait de la charge de surface des particules et donc évidemment de la forme de l'oxyde de fer, du pH, de la salinité et même de complexants qui peuvent la modifier.





BIBLIOGRAPHIE

BECKER G.A. (1979)

Mean net surface heat exchange of the North Sea.
ICES. CM, C, 36

BECKER G.A. (1981)

Contributions to the hydrography and heat budget of the North Sea.
Deutsche Hydrogr. Zeit., 34, 167-262

BILLEN G., FONTIGNY A. (1987)

Dynamic of phaeocystis-dominated spring bloom in the belgian coastal waters. II Bacterioplankton dynamics.
Mar. Ecol. Prog. Ser., 37, 249-257

CAMBRAY J.D.F., TAPPIN G. (1975)

An estimate of the input of atmosphere trace elements into the North Sea and the Clyde Sea.
U.K. AEA, Haewell report, 7733

CARLSON H. (1986)

Quality status of the North Sea.
Deutsche Hydrogr. Zeit. Erg.H.B., 16,

COLLIER (1984)

Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean.
Nature, 309, 441-444

DUCE R.A., HOFFMAN G.L. (1976)

Atmospheric vanadium transport to the ocean.
Atmos. Environ., 10, 989-996

GROTJAHN M., MICHAELIS M. (1985)

Das Benthos der Wesermundung im Einleitungsbereich Saure und eisenhaltiger Abwasser. Vergleich 1968 und 1980.
Norderney, 36, 113-140

HILL H.W. (1973)

Currents and water masses.
Goldberg Ed., North Sea Science MIT Cambridge, 17-42

ICES (1983)

Flushing times of the North Sea. Cooperative research.
ICES Charlottenlund N° 123, Denmark

JEANDEL C., CAISSO M., MINSTER J.F. (1987)

Vanadium behaviour in the global ocean and in the Mediterranean Sea.
Marine Chemistry, 21, 51-74

KERSTEN M., DICKE M., KRIEWS M., NAUMANN K., SCHMIDT D., SCHULZ M., SCHWIKOWSKI M., STEIGER M. (1988)

Distribution and fate of heavy metals in the North Sea.
Pollution of the North Sea. An assessment. Springer Verlag.
Berlin Heidelberg New-York London Paris Tokyo, 300-347

KREMLING K. (1985)

The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese and aluminium in surface waters of the open Atlantic Ocean.
Deep Sea Research, 32, 531-555

KREMLING K., HYDES D. (1988)

Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles.
Cont. Shelf Res., 8, 89-105

KUSTIN K., Mac LEOD G.C. (1983)

Vanadium and other metal ions in marine organisms.
Structure and Bonding, 53, 139-160

LANCELOT C., BILLEN G. (1984)

Activity of heterotrophic bacteria and its coupling to primary production during the spring phytoplankton bloom.
Limnol. Oceanography, 29, 721-730

LEE A.J. (1980)

North Sea: physical oceanography.
Banner F.T., Collins M.B., Massie K.S. The North West European shelf seas: the sea bed and the sea in motion.

LEE A.J., RANSTER J.M. (1981)

Atlas of the seas around the British Isles.
MAFF Lowenstoft U.K.

MIDDELBURG J.J., HOEDE D., VAN der SLOOT H.A., WIJKSTRA J. (1988)

Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean.
Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2671-2678

MORRIS A.W. (1975)

Dissolved molybdenum and vanadium in the Northeast Atlantic Ocean.
Deep Sea Research, 22, 48-54

OTTO L. (1983)

Currents and water balance in the North Sea.
Sunderman J., Lenz W.: North Sea Dynamics Springer Berlin Heidelberg New-York, 26-43

PINGREE R.D., GRIFFITHS D.K. (1980)

Current driven by a steady uniform wind stress on the shelf seas around British Isles.
Oceanologica Acta, 3, 227-236

FRANGE A., KREMLING K. (1985)

Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters.

Marine Chemistry, 18, 259-275

SALOMON W., BAYNE B.L., DURSMA E.K.? FORSTNER U. (1988)

Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

SCHMIDT D. (1976)

Distribution of seven trace metals in seawater of the inner german bight.

ICES C.M.,C, 10

SCHMIDT D. (1980)

Comparison of trace heavy metals levels from monitoring in the german bight and the southern Baltic Sea.

Hegol Meeresunters, 33, 576-586

SCHONFELD W., SCHMIDT D., RADCH G. (1988)

Spatial and temporal variability of heavy metals concentration in the german bight.

Deutsche Hydrogr. Zeit., 41,

SHERRELL R.M., BOYLE E.A. (1988)

Zinc, chromium, vanadium and iron in the Mediterranean Sea.

Deep Sea Research, 35, 1319-1334

Role of amorphous ferric oxyhydroxide in removal of anthropogenic vanadium from seawater.

Marine Chemistry, 25, 121-139

SKIKER M. (1989)

Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais.

Thèse (Université de Lille)

TREFRY J.H., METZ S. (1989)

Role of hydrothermal precipitates in the geochemical cycling of vanadium.

Nature, 342, 531-533

VAN der SLOOT H.A, HOEDE D., WIJKSTRA J., DUINKER J.C. (1985)

Anionic species of V, As, Se, Mo, Te and W in the Scheldt and Rhine estuaries and the southern bight of the North Sea.

Est. Coast. and Shelf Sci., 21, 633-651

CONCLUSION

Les mers côtières sont les premières à être perturbées écologiquement par l'activité humaine. Or la compréhension de la dynamique de ces mers est indispensable pour prévoir l'impact des rejets polluants et pour gérer l'environnement océanographique. Nous avons donc recherché un traceur potentiel de ces masses d'eaux et avons choisi le vanadium: cet élément est rejeté en quantités importantes dans les eaux du littoral Nord-Pas de Calais. D'autre part, dans le milieu marin il se trouve principalement à l'état dissous sous forme d'oxyanion H_2VO_4^- , les formes les plus condensées n'existant pas en raison de sa faible concentration. Il pouvait donc être, à priori, considéré comme conservatif.

Dans le premier chapitre, nous avons répertorié les principales sources de vanadium naturelles ou anthropiques dans l'environnement et établi un rapide bilan au sein de chaque réservoir géochimique.

Nous avons ensuite mis au point une nouvelle technique fiable de dosage du vanadium dissous: elle nous a permis d'atteindre de très faibles concentrations malgré la présence de la matrice saline et a résolu les problèmes de traitement et de conditionnement d'échantillons toujours délicats lors de campagnes prolongées en mer. Ainsi la première étape -une fixation du vanadium sur résine Chelex- permet la préconcentration de l'analyte, elle est simple à mettre en oeuvre, minimise les risques de contamination et favorise un conditionnement de très faible volume, stable dans le temps. Dans une seconde étape, Le vanadium, particulièrement bien chélaté par la résine est remis en solution par dissolution de celle-ci en milieu sulfurique sous l'action des micro-ondes. L'analyse finale par torche à plasma, avec l'utilisation d'un standard interne pour corriger les effets de variation de viscosité, conclut cette méthodologie. Elle autorise une précision de 7% pour un échantillon contenant 1 ppb de vanadium et permet de mesurer actuellement jusqu'à 0,2 ppb. Enfin, profitant des capacités multi-élémentaires de la résine et de la torche, cette technique sera prochainement étendue à d'autres métaux traces.

Afin d'étudier le devenir du vanadium dans la zone littorale comprise entre le cap Blanc-Nez et Ostende, nous avons calculé, dans le troisième chapitre, les différents apports de cet élément au milieu marin: nous avons montré que le rejet industriel localisé près de Calais constitue l'apport essentiel (290 T/an) et qu'il est plus important que le flux atmosphérique (8,6 T/an) pour la zone étudiée.

Le suivi physico-chimique des eaux côtières (V, mais aussi salinité, pH, M.E.S., Al, Fe, Mn...) montre qu'une influence océanique nette n'est pas décelable à moins de quatre milles des côtes (bancs de Dyck). Dans la bande côtière ainsi délimitée, le vanadium qui coprécipite à la sortie de l'effluent industriel immédiatement après son arrivée dans le milieu marin avec les oxyhydroxydes de fer, diffuse plus suivant une direction parallèle aux côtes que perpendiculaire, confirmant ainsi l'hydrodynamisme côtier. La dispersion des particules s'accompagne de leur appauvrissement progressif en vanadium, le rapport $Fe_{particulaire}/V_{particulaire}$ tendant vers le rapport naturel trouvé dans les argiles et les sédiments de la mer du Nord. Cette désorption confère donc au vanadium particulaire un comportement non conservatif dans la zone étudiée soumise à un fort apport anthropique.

Enfin le suivi, en mer du Nord, du vanadium dissous a permis de classer ces eaux en trois groupes:

- *la Manche et la mer Baltique caractérisées par des teneurs faibles inférieures à 1 ppb.
- *le centre et le nord, de teneurs égales à 1,30 ppb +/- 0,04ppb.
- *les eaux côtières bordant la Hollande, l'Allemagne et le Danemark de teneurs plus élevées en raison des influences anthropiques proches.

Le comportement du vanadium en fonction de la salinité permet d'identifier le devenir des eaux de la Baltique, de la Manche et de l'océan Atlantique dans la mer du Nord. La dynamique des eaux est en accord avec celle déduite du modèle mathématique de déplacement des masses d'eaux établi par PINGREE (1980).

L'étude du vanadium dans la mer du Nord et ses abords révèle un déficit de cet élément dans les eaux de surface

- par rapport au fond
- par rapport aux eaux atlantiques d'origine.

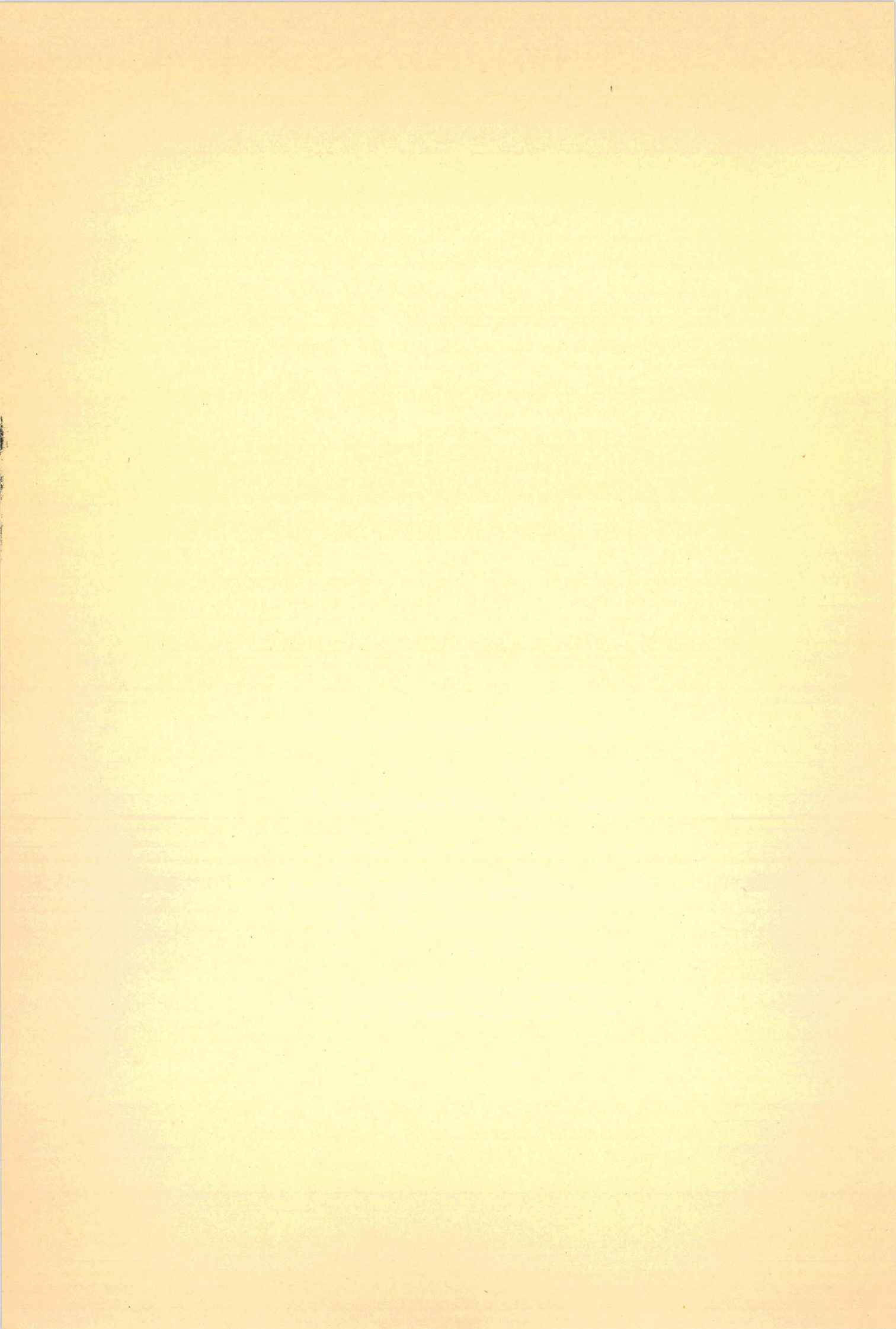
Ce déficit est accentué en Manche et dans le Skaguerrak.

Cette élimination du vanadium dissous pourrait provenir d'une adsorption (par les oxydes de fer par exemple), suivie d'une sédimentation. L'état stationnaire n'est pas atteint en raison du temps de résidence prolongé des eaux.

Enfin une diminution importante du manganèse dissous est observée lors des thermoclines. Cette variation peut être expliquée grâce à la thermodynamique par une augmentation de la constante d'échange sur la calcite lors d'une baisse de température.

ANNEXE I

METHODOLOGIE



I - REDUCTION DES CONTAMINATIONS

On peut classer les sources de contamination en quatre catégories:

- les réactifs
- le matériel
- l'atmosphère ambiante
- les opérateurs

1) Les Réactifs

Nous avons utilisé pour l'ensemble des opérations effectuées au laboratoire (analyses, dilution, etc.), de l'eau Milli-Q (MILLIPORE, Continental Water Systems) dont la résistivité est d'environ 15 M Ω cm.

Parmi les autres réactifs utilisés, on distingue:

* Les produits de qualité SUPRAPUR (Merck) ou ULTRAPUR NORMATOM (Prolabo) utilisés dans le lavage des filtres et des résines échangeuses d'ions (HNO_3 et HCl) et pour la préparation des échantillons analysés par absorption atomique (HNO_3).

* Les acides de qualité "RP NORMAPUR pour analyses de traces" (Prolabo) utilisés pour la minéralisation de la phase particulaire.

* Les acides de qualité standard "RP NORMAPUR" (Prolabo) utilisés dans les bains de lavage du matériel (HCl et HNO_3).

2) Le Matériel

* Les filtres (Whatman 41 et SARTORIUS) sont plongés durant 48 heures dans une solution 1M d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique puis rincés deux fois à l'eau Milli-Q. Ils sont ensuite séchés sous hotte à flux laminaire et conservés à l'abri de la chaleur et de l'humidité dans des boîtes de Pétri rendues étanches par un film de paraffine.

* Les impacteurs à cascade en aluminium anodisé sont rincés abondamment à l'eau MILLI-Q avant d'être séchés sous la hotte. Les surfaces de collection (WATMAN 41) sont placées dans l'appareil; l'ensemble est protégé par un sachet en polyéthylène.

* Les minéralisations sont réalisées dans des béciers en polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) munis de couvercle également en

P.T.F.E.. Les béciers sont lavés entre chaque opérations à l'acide nitrique vers 100°C.

Le gros matériel (bouteille NISKIN, pompe, tuyaux) est lavé soigneusement entre chaque campagne avec un mélange acide ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) puis rincé abondamment avec de l'eau MILLI-Q et emballé dans des sachets plastiques.

Les flacons servant à la récupération des eaux de mer sont remplis d'un mélange acide pendant une dizaine de jours puis abondamment rincés à l'eau MILLI-Q avant leur utilisation.

Le petit matériel (béciers, fioles jaugées, erlen-meyers, éprouvettes...) est en polyéthylène haute densité. Il est stocké dans des bains acides ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 1M) et rincé abondamment avant utilisation. Il en est de même pour les appareils à filtrer en polycarbonate.

Le matériel à usage unique (gants, embouts amovibles des micropipettes, godets du passeur automatique d'échantillons) est également en polyéthylène et lavé avant utilisation.

3) L'Atmosphère ambiante

Les manipulations sont réalisées sous hotte à flux laminaire (Norme Federal Standard N° 209 a, classe 100).

4) Les Opérateurs

Toutes les opérations sont effectuées à l'aide de gants en polyéthylène non talqués. Les filtres sont uniquement manipulés à l'aide de pinces brucelles en plastique lavées et rincées.

II - TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS

* des eaux

Les prélèvements des échantillons d'eau ont été réalisés à partir des N/O "Cryos" de l'IFREMER, "Pluteus" et "Sépia II" du CNRS.

Les prélèvements ont été effectués soit à l'aide de la bouteille NISKIN, soit à l'aide d'une pompe aspirante, dont la partie interne est entièrement téflonnée.

Les eaux prélevées sont filtrées directement sur filtre SARTORIUS de porosité $0,45 \mu\text{m}$ et de diamètre 142 mm .

Les filtrats sont récupérés dans des flacons en polyéthylène, et séparés en deux fractions: l'une est acidifiée, l'autre congelée à -20°C .

Les filtres, rincés à l'eau MILLI-Q et conservés dans des boîtes de Pétri étanches, sont maintenus au froid jusqu'à leur traitement.

Dans tous les cas, une fraction des eaux avant filtration est soutirée et stockée dans des flacons en verre capsulés en vue de la détermination de l'alcalinité, du pH et de la salinité, dans le laboratoire.

* des aérosols

Principe de l'impaction à cascade

L'impaction en cascade permet une collecte sélective des aérosols en fonction de la taille des particules à l'aide d'un ensemble de plaques munies de fentes calibrées.

Lorsqu'un jet d'air chargé de particules est dirigé perpendiculairement à une surface plane située à une distance S (Fig. 1)

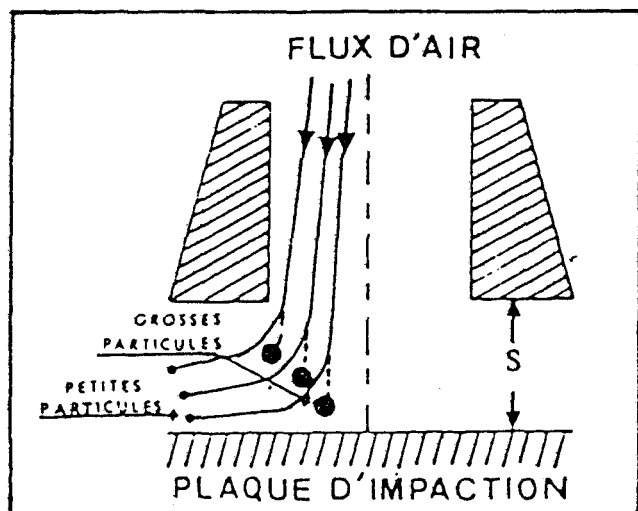


FIGURE 1: Principe de l'impaction à cascade

du point de sortie du jet, les particules ayant acquis une quantité de mouvement suffisante vont s'extraire des lignes de courant et poursuivre leur trajectoire en direction de la plaque d'impaction. Les particules dont la quantité de mouvement à la sortie de la tuyère sera trop faible, seront soumises aux forces de viscosité et entraînées par le flux d'air vers l'étage suivant. L'appareil comporte plusieurs étages munis de fentes de largeur décroissante de manière à réaliser sur chaque étage une vitesse d'impaction supérieure à celle de l'étage précédent, à débit constant (Fig. 2). On recueille ainsi les plus grosses particules sur le premier support et les plus faibles sur le dernier.

La séparation se fait, non pas suivant la taille géométrique, mais d'après la taille aérodynamique qui prend également en compte

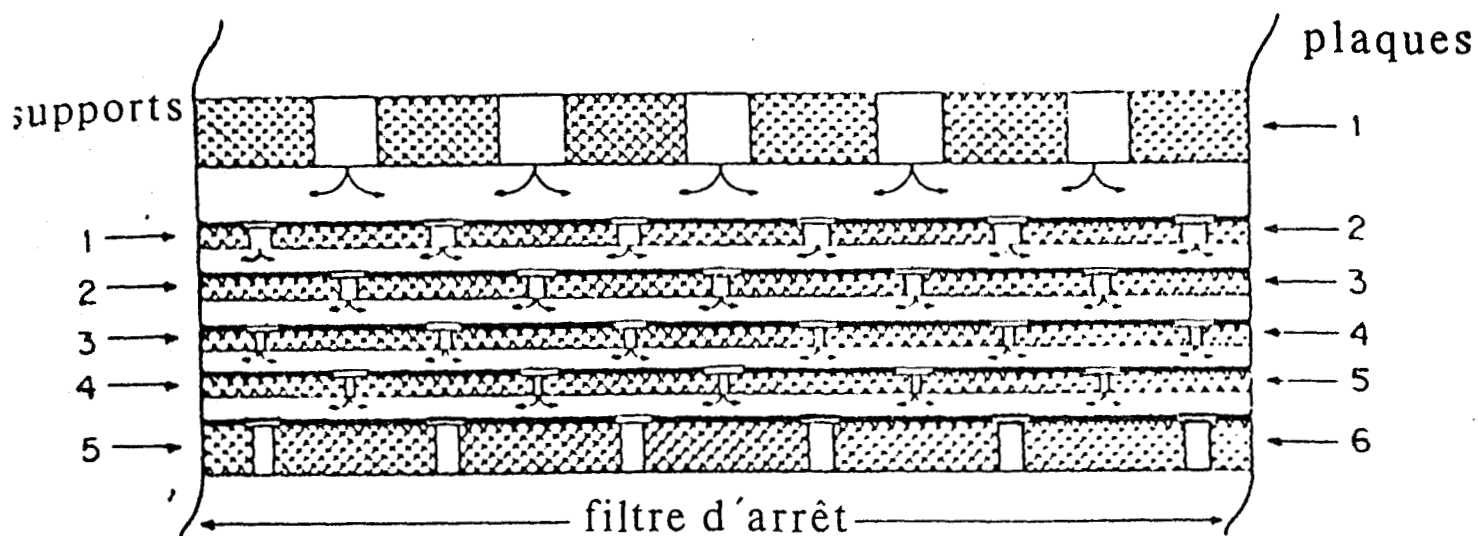


FIGURE 2: Vue en coupe d'un impacteur SIERRA modèle 235

la forme et la densité des particules. La calibration des impacteurs se fait en terme de "diamètre aérodynamique équivalent" défini comme étant la taille d'une particule sphérique de densité 1 ayant la même vitesse limite de chute que la particule échantillonnée.

Pratiquement, nous avons utilisé des impacteurs de type SIERRA modèle 235 (MARPLE et LIU, 1974) comportant cinq étages et un filtre

arrêtant les particules non impactées ("back up"). La calibration du SIERRA modèle 235 a été effectuée par WILLEKE (1975) sous un débit de $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ sur une surface de collection en fibre de verre GELMAN type A à l'aide de particules liquides ($\rho = 1 \text{ g. cm}^{-3}$).

Les prélèvements ont été effectués à une hauteur moyenne de 6 m (mât télescopique en duralumin). Sur le N.O. SEPIA II, le mât était gréé à l'avant du navire et les prélèvements effectués face au vent afin de réduire les contaminations dues à l'infrastructure du navire.

III - PROTOCOLE DE MINERALISATION DES PARTICULES

Le dosage des métaux contenus dans les particules en suspension, par spectrométrie d'émission ou d'absorption, nécessite une solubilisation parfaite des filtres. Les solutions obtenues doivent posséder des propriétés physico-chimiques identiques (viscosité, pH...) afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

La minéralisation s'effectue sur la moitié des filtres (l'autre moitié est conservée pour d'éventuelles vérifications). Tous les réactifs utilisés sont de qualité "SUPRAPUR" et toutes les manipulations sont effectuées sous hotte à flux laminaire.

L'échantillon, placé dans un bēcher en tēflon de 100 cm^3 est minéralisé par digestion acide à chaud (150°C) durant 2 heures environ. Un mélange des trois acides HNO_3 , HF et HClO_4 dans les proportions respectives: 10:3:1, est utilisé.

Après évaporation totale des acides, le résidu est repris par quelques cm^3 d'eau MILLI-Q vers $100\text{-}110^\circ\text{C}$ pendant 1 heure. La solution obtenue est, après refroidissement, ajustée à 50 cm^3 dans une fiole jaugée en polyéthylène et additionnée de 100 l d'acide nitrique afin de disposer d'un échantillon à 0,2% en HNO_3 . L'analyse peut alors être effectuée en spectrométrie.

IV - METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES

1) Spectrométrie d'absorption atomique

Le spectromètre utilisé est un modèle 2380 de Perkin Elmer muni:

- d'un four graphite HGA 500
- d'un passeur automatique d'échantillons AS 40
- d'une imprimante PRS 10

Le correcteur d'adsorption non spécifique (ou correcteur de bruit de fond) est constitué d'un arc au deutérium.

La programmation thermique du four comporte une étape de deshydratation, une étape de décomposition et une étape d'atomisation. Une 4^{ème} étape de post atomisation est destinée à s'affranchir de tout résidu éventuel dans la cellule. Le four est alors porté à 2700°C durant 3s. De même, le four est programmé pour atteindre le plus rapidement possible la température d'atomisation (mode "Max Power"). En limitant ainsi la durée d'atomisation et en maintenant un palier court (5s) à la température choisie, on accroît la sensibilité du dosage.

Cette technique a été utilisée pour la détermination du manganèse dissous directement dans l'échantillon après l'addition d'un modificateur de matrice (un sel de platine). Le programme électrothermique mis au point est résumé dans le tableau (1).

Etapes	Température (°C)	Temps de montée (s)	Durée du Palier (s)	Argon (ml/mn)
Séchage	120	2	10	300
Calcination	600	15	5	"
Pyrolyse	1500	20	10	"
"	1500	0	5	"
Atomisation	2600	0	5	0
Nettoyage	2700	1	5	300

TABLEAU 1: Paramètres du programme thermique mise au point pour le dosage du manganèse dissous.

2) Spectrométrie d'émission par plasma

Le spectromètre utilisé est le modèle 3510 d'ARL. Le dosage des éléments majeurs et des métaux traces dans les particules a été effectué à l'aide de cette technique, lorsque la sensibilité le permettait. Les concentrations des éléments majeurs dissous (Ca, Mg, K, Sr, B, Si) et des sulfates ont également pu être déterminées par cette technique présentant l'avantage de ne pas nécessiter de dilution des échantillons.

V - PRECISION DES DOSAGES DES METAUX TRACES

Les causes d'erreur de dosage peuvent être classées en trois catégories:

- instrumentales (sensibilité, limite de détection, interférences...)
- par défaut (non quantitativité des minéralisations, pertes par adsorption, volatilisation,...)
- par excès (contamination de toute nature)

Nous n'avons retenu, en raison de son importance, que cette dernière catégorie d'erreurs. Les analyses des éléments traces, pour un même échantillon, ont été effectuées plusieurs fois. Nous avons considéré arbitrairement, qu'une précision relative voisine de 10% est acceptable.

VI - AUTRES PARAMETRES

1) Matières en suspension

Ce paramètre a été déterminé suivant les directives préconisées par le CNEXO dans le "Manuel des analyses chimiques en milieu marin" (1983).

2) Mesure de la salinité

L'étalon absolu de conductivité recommandé par l'UNESCO est une solution de KCl à 32,4256 g. Kg⁻¹. Cette solution commercialisée,

correspond à une eau de mer de salinité 35‰. La mesure de la conductance de la solution étalon et de la conductance de l'échantillon est un moyen de détermination conductimétrique de la salinité.

En pratique, la mesure de la conductance de la solution de référence doit s'effectuer à 15°C. Les corrections de température et de pression sont effectuées grâce à la relation liant la salinité pratique et le rapport de conductivité R_t (échantillon / référence). Cette relation, donnée en écriture simplifiée est la suivante:

$$S\%_o = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + S$$

R_t dépend de la température et de la pression

$$S = \frac{(t - 15)}{1 + k(t - 15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

avec:

$a_0 = 0,0080$	$b_0 = 0,0005$	
$a_1 = -0,1692$	$b_1 = -0,0056$	$a_i = 35,0000$
$a_2 = 25,3854$	$b_2 = -0,0066$	
$a_3 = 14,0941$	$b_3 = -0,0375$	$b_i = 0,0000$
$a_4 = -7,0261$	$b_4 = 0,0636$	
$a_5 = 2,7081$	$b_5 = -0,0144$	$k = 0,0162$

ces calculs ont été effectués par ordinateur.

ANNEXE II

RESULTATS DES ANALYSES DE LA CAMPAGNE TRAMANOR 1988

TRANANOR 1988

Station	Prof	Ca	di	Ca part	Mn p	Mn d	IV part	IV diss	Salinité	Fe part	Al part	Mg part	Mg diss	C diss	C part
30	0	429		97.5	1.5	1.27	0.05	1.6	31.5	17.6	32.7	62.1		1.27	91.4
32	0	417			2	0.94	0.02		32.65	9.2				0.98	137
39	0	432	111.6	0.9	0.87	0.12	1.03	33.5	51.8	96.1	122.3			0.9	54.3
54	0	430	53.7	0.8	1.01	0.06	1.27	34.6	20.1	44.2	105.5				42.4
65	0	414	11.8	3.4	0.88	0.02	1.49	31.35	4.7	6.6	15.1			1.18	224.6
66	0	441	18	0.3	7.56	0.023	1.34	32.1	6.1	10.9	18.7				
67	0	415	21.1	0.2	0.74	0.02	1.62	32.25	3.9	6	33			1.1	
67	-5					4.45			32.36						263.6
67	-15					4.38			32.38						20.8
67	-20					4.39			32.39						
67	-25					4.56			32.4						254.2
85	0	448	5.1	0.02	0.86	-0.01	1.31		0.7	2.7	3.6			0.62	20
86	0	456	4.1	0.03	1.07	-0.01	1.35	34.75	0.4	0.7	4.3			1.02	
86	-21					0.92		1.6	34.61						
86	-36					0.92		1.72	34.62					0.52	64
86	-45.2					0.81		1.8	34.63						
86	-50					0.86		1.54	34.65					0.78	80
97	0	402	12.1	0.2	8.37	0.014	1.06	32	1.8	2	17.6			1.29	
106	0	239	26.5	0.1	1.61	0.001	0.69	25.08	0.5	0.2	10.8			2.02	64.4
106	-7					1.65		1.03	23.6					1.29	111
106	-39					0.55		1.19	34.58					0.44	
106	-152					0.55		0.9	34.96					0.49	20.5
106	-323					0.91		1.22	35.03					0.6	12.3
106	-402					0.79		1.5	35.02					0.74	17
106	-486					1.51		1.43	35.02					0.25	10.2
106	-519					0.49		0.8	35.02					0.44	21.2
117	0	439	48.2	0.08	0.46	-0.01	1.23	34.48	0.6	6.9	3.9			0.71	42
117	-9					0.49		1.3	34.46					0.88	50
117	-16					0.53		1.25	34.55						
117	-24					0.56		1.4	34.86					0.97	33.8
117	-55					0.37		1.51	34.87						
117	-60					0.48			34.87					1.11	37
136	0	443	16.3	0.05	0.47	-0.01	1.23	34.74	0.9	10.5	9.1			0.81	80.4
136	-16					0.53		1.23	34.87					0.77	53.7
136	-32					0.56		1.49	34.83						
136	-65					0.59		1.69	34.84					0.62	
136	-90					0.78		1.61	34.92						
136	-102					0.69		1.62	34.92					0.43	34.8
142	0	445	9.4	0.02	0.29	-0.01	1.3	34.81	0.5	0.3	5.7			1.11	43.1
142	-19					0.31			34.9					0.9	63.2
142	-73					0.62		1.42	35.17					0.99	16.1
142	-108					0.52		1.48	35.17						
142	-118					0.5		1.53	35.17					0.72	34.1
153	0	358	13.8	0.4	1.25	0.01	0.8	27.59	1.0	4	3.7			1.27	91.6
153	-5					0.97		0.9	27.7					1.48	138.6
153	-62					0.53		1.29	34.5					0.49	16.2
153	-147					0.30		1.42	34.85					0.66	13.7
153	-190					0.31		1.42	35.01					0.65	19.2
153	-230					0.39		1.57	35.05					0.468	25.3
161	0	425	1.4	0.01	2.41	0.01	1.16	32.21	0.2	0.1	2.3			5.31	46.2
172	0	345	3	0.3	1.00			26.5	0.8	0.9	1.6			1.26	95.2
180	0	407	0.5	0.01	0.67	0.01	1.35	31.8	0.3	0.4	4.3			1.32	45.4
210	0	400	39.1	0.8	3.88	0.045	1.51	29	17.7	29.9	7.9			2.22	49
230	0	474	49.1	1.9	1.17	0.08	1.99	30.3	16.4	23.7	14.5			1.55	
246	0	435	69.7	0.3	0.43	0.1	0.99	34.53	21	44.2	8.6			0.93	58
253	0	429	277.7	1	0.57	0.15	0.53	34.25	35.1	66.2	21.8			0.75	69.8
26	-5							34.7						0.86	133.8
117	-44							34.67						0.79	43.2

ANNEXE III

**RESULTATS D'INTERCALIBRATION AVEC DES STANDARDS
DE REFERENCE DU CNRC (CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES CANADA)**

Dosage des suspensions par I.C.P A.E.S après attaque acide



Elément	longueur d'onde nm	standard S.D.N.1/2 ppm	standard MESS-1 ppm	standard BCSS-1 ppm	Valeurs
Na	589,592	22,20 - 23,10	35,20 - 39,80	37,60 - 43,90	proposées
		23,2 (1,3%)	36,3 (1,8%)	38,0 (4,4%)	trouvées
Al	396,152	77,10 - 83,00	113,90 - 122,10	122,00 - 130,90	proposées
		81,9 (0,9%)	115,0 (4,6%)	124,7 (0,9%)	trouvées
Ca	422,673	110,30 - 120,70	8,80 - 10,70	9,90 - 12,00	proposées
		107,8 (0,3%)	9,4 (2,4%)	10,8 (0,4%)	trouvées
Fe	273,955	76,10 - 81,50	58,10 - 65,20	64,40 - 68,40	proposées
		82,3 (0,3%)	60,7 (0,1%)	66,1 (1,8%)	trouvées
Mn	257,61	1,57 - 1,73	0,99 - 1,09	0,43 - 0,49	proposées
		1,71 (2,0%)	1,00 (0,5%)	0,44 (3,1%)	trouvées
V	311,071	0,14 - 0,17	0,13 - 0,15	0,17 - 0,19	proposées
		0,15 (2,0%)	0,14 (0,8%)	0,18 (0,3%)	trouvées
Ti	336,121	5,17 - 6,68	10,60 - 11,30	8,50 - 9,20	proposées
		5,02 (3,2%)	9,08 (1,3%)	8,10 (1,1%)	trouvées



044056133

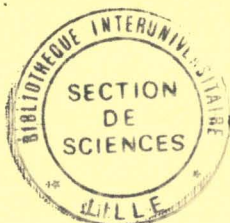
Vanadium is a trace element which is very important in the cellular growth. Recent studies of chemical speciation have showed that the biological activity of vanadium depends upon its oxidation state. Furthermore, when its oxidation state is V, which is preponderant in marine waters, its toxicity increases significantly.

In the first chapter, we have reported the recent literatures on vanadium in natural media. In the following chapter, we have described a new technique to analyze dissolved vanadium. This analysis in seawater is difficult on account of the low contents of vanadium (ppb) present in a very complicated matrix. The use of 3 combined techniques (preconcentration on chelex resin; dissolution by means of microwaves; ICP-AES) has allowed us to elaborate a more reliable method.

This method has been applied to: (i) the study of dispersed V derived from industrial discharges around the Flemish coasts (in order to study the flow of water currents); (ii) the evolution of V in the North sea during the "Tramanor" cruise performed from Norway to the Straits Dover (July 1988) has enabled to identify the nature of waters and their origin in the different regions of the North sea. Owing to the study of dissolved V, the identification of the various zones of seawaters has been found to be in good agreement with that obtained from radioactive tracers.

Keywords:

Trace metals, Vanadium, Manganese; Microwave, Chelex Resin, ICP-AES, Seawater, Analysis.



Le vanadium est un oligoélément nécessaire à la croissance cellulaire, de récentes études de spéciation chimique ont montré que l'activité biologique est fonction de son état d'oxydation et que sa toxicité est augmentée lorsqu'il est sous l'état de vanadate de degré d'oxydation V. Or, cet état est prépondérant dans les eaux marines.

Après avoir rassemblé les différentes sources naturelles et anthropiques, et le comportement de cet élément dans le milieu marin, le travail est d'abord consacré à la mise au point d'une technique analytique appliquée en milieu dissous rendue particulièrement difficile en raison de son niveau de concentration (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$) dans une matrice très complexe. L'association de 3 techniques (préconcentration sur résines, attaque par microondes et analyse par torche à plasma) a permis de trouver une solution plus fiable que les rares méthodes proposées.

Cette technique a d'abord été appliquée à l'étude de la diffusion du vanadium à partir d'un rejet industriel sur la côte des Flandres, afin d'étudier l'écoulement des masses d'eaux côtières.

Le suivi du vanadium en Mer du Nord lors de la campagne Tramanor en Juillet 88, depuis la Norvège jusqu'au Pas de Calais a permis de cerner l'origine des différentes masses d'eaux. Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par le suivi de traceurs radioactifs.

Mots clés

Métaux traces, Vanadium, Manganèse, Microondes, Résine Chelex, Torche à plasma d'Argon, Eau de mer, Analyse.

